

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

(повне найменування інституту, факультету)

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Б.Ю. Корнілович
(підпис) (ініціали, прізвище)

«___» травня 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

на тему: «Нові матеріали на основі потрійної системи $ZrO_2 - CeO_2 - Eu_2O_3$ »

Виконала:

студентка VI курсу, групи ХМ-61м

Шендрік Аліса Олегівна _____

Керівник:

к.х.н., доцент

Спасьонова Лариса Миколаївна _____

Рецензент:

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань

Студентка _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

(повне факультету)

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА

(повна назва кафедри)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Спеціалізація – «Хімічні технології кераміки і скла»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ **Б.Ю. Корнілович**
(підпис) (ініціали, прізвище)

«___» травня 2018 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Шендрік Алісі Олегівні

1. Тема дисертації «Нові матеріали на основі потрійної системи $ZrO_2 - CeO_2 - Eu_2O_3$ », науковий керівник дисертації Спасьонова Лариса Миколаївна, к.х.н., доцент, затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. № 1208-с
2. Термін подання студентом дисертації 22.05.2018 р.
3. Об'єктом дослідження є трьохфазна система на основі $ZrO_2 - CeO_2 - Eu_2O_3$ при 1100-1500°C та двофазна система $CeO_2 - Eu_2O_3$ при 600-1500 °C в усьому інтервалі концентрацій.
4. Предметом дослідження є вивчення їх фізико-хімічних властивостей утворених фаз.

5. Завданням є узагальнення даних отриманих про трьохфазну систему та розробка висновків відносно фізико-хімічних властивостей утворених фаз, знаходження границь розчинності та параметрів елементарних комірок.

6. Магістерська дисертація містить 33 рисунки, де представлено концентраційні залежності в досліджених зразках та елементи мікроструктури, отримані за допомогою електронної мікроскопії. Також вона містить 7 таблиць з результатами рентгенофазового аналізу зразків та параметрами елементарних комірок.

7. В роботі було використано 62 літературних посилання.

9. Дата видачі завдання 16.03.2018

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Розробка літературного огляду	16.03.18 – 31.03.18	
2.	Опис методів приготування зразків та методів їх дослідження	31.03.18 - 9.04.18	
3.	Узагальнення результатів досліджень систем та створення висновків	9.04.18 – 4.05.18	
4.	Розробка інноваційної складової дослідження	4.05.18 – 11.05.18	
5.	Підготовка пояснювальної записки	11.05.18 – 20.05.18	

Студент

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

(ініціали, прізвище)

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	11
ВСТУП	12
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ЦЕРІЮ, ЄВРОПІЮ ТА ЇХ СИСТЕМ	15
1.1 Властивості ZrO_2	15
1.2 Властивості CeO_2	17
1.3 Поліморфізм	18
1.4 Властивості Eu_2O_3	25
1.5 Діаграми стану подвійних обмежуючих систем.....	26
1.5.1 Властивості системи $ZrO_2 - CeO_2$	26
1.5.2 Властивості системи $ZrO_2 - Eu_2O_3$	28
2 МЕТОДИ ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ДІАГРАМ СТАНУ СИСТЕМ $ZrO_2 - CeO_2 - Eu_2O_3$ і $CeO_2 - Eu_2O_3$	29
2.1 Методи отримання зразків для вивчення фазових рівноваг і властивостей утворених фаз в системах	29
2.2 Методи дослідження фазових рівноваг в подвійній та потрійній системах	30
2.3 Термообробка систем з оксидами цирконію, церію та європію	31
2.4 Рентгенофазовий аналіз.....	31

2.5 Растрова електронна мікроскопія і локальний рентгеноспектральний аналіз	37
3 НОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $ZrO_2 - CeO_2 - Eu_2O_3$	39
3.1 Система $CeO_2-Eu_2O_3$	39
3.2 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $ZrO_2-CeO_2-Eu_2O_3$ при температурі 1100 °С	50
3.3 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $ZrO_2-CeO_2-Eu_2O_3$ при температурі 1500 °С	68
4 ІННОВАЦІЙНА СКЛАДОВА	84
ВИСНОВКИ.....	87
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	90

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Структура і позначення фаз:

- А – гексагональна модифікація оксидів РЗЕ
- В – моноклінна модифікація оксидів РЗЕ
- С – кубічна модифікація оксидів РЗЕ
- Н – високотемпературна гексагональна модифікація оксидів РЗЕ
- Х – високотемпературна кубічна модифікація оксидів РЗЕ
- F – кубічна модифікація типу флюориту
- М – моноклінна модифікація оксиду цирконію
- Т – тетрагональна модифікація оксиду цирконію
- Ру – проміжна фаза $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, яка кристалізується в кубічній структурі типу пірохлору
- < > - твердий розчин на основі фази, яка зазначена в дужках
- осн. – фаза, що складає основу
- сл. – сліди фази
- ↑ - вміст фази збільшується
- ↓ - кількість фази зменшується

Методи дослідження:

РФА – рентгенофазовий аналіз

ЛРСА - локальний рентгеноспектральний аналіз

ВСТУП

Наразі потреба в нових неорганічних матеріалах зростає в міру розвитку існуючих та появи нових галузей, саме тому дослідження фазових рівноваг в потрійних системах має як практичний, так і науковий інтерес.

Матеріали на основі оксидів цирконію та рідкоземельних елементів (РЗЕ) мають ряд властивостей, завдяки яким вони являються перспективними для використання в енергетиці, хімічній промисловості, медицині, машинобудуванні.

Вони відрізняються зносостійкістю, термостійкістю, високою міцністю, хімічною стійкістю, іонною провідністю, що обумовлює можливість широкого практичного використання цих матеріалів при створенні конструктивної та функціональної кераміки з підвищеними характеристиками [1-16].

Системи на основі оксидів цирконію, церію та лантанодів широко використовуються для розробки теплозахисних покриттів і паливних комірок [17-27]. Крім цього, ці системи спроможні для широкого використання в ядерній енергетиці для розробки безпечних та надійних технологій утилізації відходів атомної промисловості.

Діоксид цирконію, стабілізований оксидами РЗЕ, має унікальну високотемпературну іонну провідність, яка є необхідною властивістю матеріалів для виробництва газових сенсорів та датчиків, газорозподільних мембран, електролізерів, комірок для каталізаторів і паливних елементів. Тверді розчини на основі діоксиду цирконію становлять найбільш перспективні електроліти, що працюють при помірних температурах, оскільки їх іонна провідність та чутливість до парціального тиску кисню набагато вища, ніж у оксиду цирконію стабілізованого оксидом ітрію. Теплозахисні покриття з подвійним керамічним шаром з оксиду церію та

фази типу пірохлору передбачають високу температуру плавлення, відсутність фазових перетворень при кімнатній та робочій температурі, низький коефіцієнт теплопровідності, хімічну інертність, відповідність теплових коефіцієнтів розширення з металічною підложкою, гарну адгезію до металічної основи та низьку швидкість спікання пористої структури.

Матеріали на основі нанокристалічного діоксиду цирконію і сполук типу пірохлору, що володіють низькою теплопровідністю в поєднанні з поліпшеними механічними властивостями можуть бути використані для виробництва термозахисних покриттів [3, 15, 24].

Відомості про фазові рівноваги в подвійних та потрійних системах обмежені. Потрійна система вивчена мало, що і обумовлює необхідність систематичного дослідження діаграм стану цієї системи та обмежуючих подвійних систем в широкому інтервалі температур і концентрацій. Знання діаграм стану оксидних систем необхідно для вибору оптимальних складів керамічних матеріалів, умов їх експлуатації. Температурний інтервал досліджень має бути досить широким, оскільки визначається не тільки температурами виготовлення, але і температурами експлуатації цих матеріалів.

На сьогодні в Україні є нагальним питання оновлення у сфері виробництва електроенергії, рішення чого має стати економічним і екологічно безпечним шляхом і є чи не найбільш значущим та глобальним завданням, яке стоїть перед науковцями інших країн. Сучасні методи виробництва електроенергії супроводжуються серйозними екологічними проблемами. Велика кількість шкідливих продуктів хімічних процесів згорання палива в парогенераторах і двигунах автомобілів і машин викидається в навколишнє середовище. В зв'язку з чим створюється парниковий ефект, що призводить до глобального потепління на планеті.

Мета дослідження:

Метою дослідження є вивчення взаємодії фаз та особливостей утворення твердих розчинів в подвійних системах $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ та потрійній системі $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ в усьому інтервалі концентрацій.

Завданням дослідження є:

Вивчення фізико-хімічних властивостей утворених фаз. Визначення границь розчинності, розрахунок параметрів елементарних комірок.

Практична цінність роботи полягає в рекомендаціях щодо використання досліджених твердих розчинів для розробки матеріалів нового покоління.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ЦЕРІЮ, ЄВРОПІЮ ТА ЇХ СИСТЕМ

Фізико-хімічні властивості оксидів цирконію, європію та церію полягають у природі самих РЗЕ, вони відносяться до числа найбільш тугоплавких сполук кисню та металу.

1.1 Властивості ZrO_2

Найбільшу стійкість проявляє оксид цирконію, завдяки своїм аморфним властивостям не розчиняється у розплавах, більшості лугів та кислот, має дуже високу температуру плавлення $T_{пл} = 2900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При нормальному тиску оксид цирконію існує в трьох поліморфних модифікаціях – моноклінній, тетрагональній, кубічній, стійких у певних температурних інтервалах. При високому тиску ($>50\text{ Па}$) існує ще одна, четверта модифікація, структура якої однозначно не встановлена.

Моноклінна модифікація при нагріванні зворотно переходить в тетрагональну форму. Фазовий перехід відноситься до типу мартенситного, тобто взаємно перехідні структури є близькими і перетворюються одна в одну без розриву зв'язків, характеризується наявністю гістерезису поліморфного перетворення зі зміною об'єму. При нагріванні моноклінної модифікації відбувається анізотропне розширення, причому інтенсивно ростуть тільки параметри a та c [28], що пояснюється підготовкою до переходу у тетрагональну модифікацію.

При нагріванні до температури $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ тетрагональна модифікація оксиду цирконію переходить в кубічну (типу флюориту) [29].

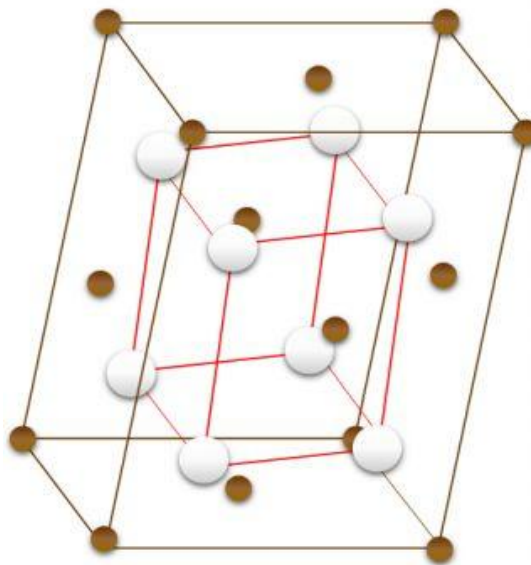


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура M-ZrO₂ [30]

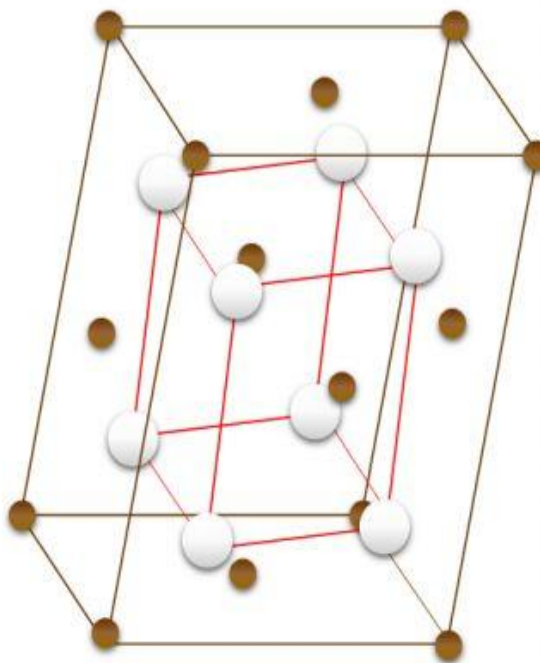


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура T-ZrO₂ [30]

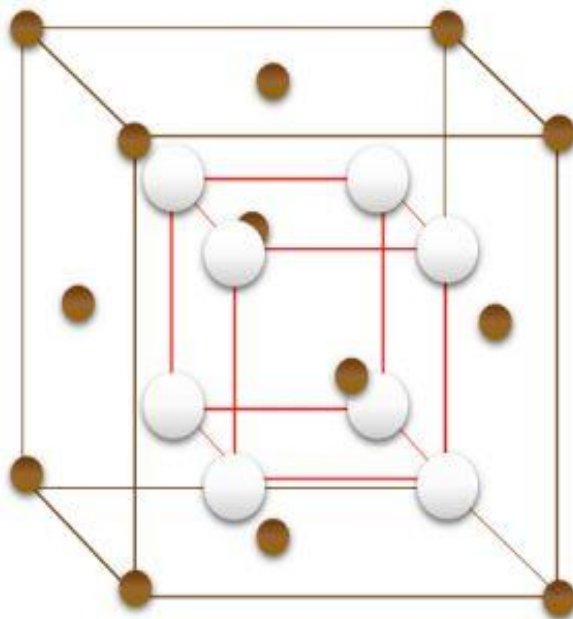


Рисунок 1.3 – Кристалічна структура F-ZrO₂ [30]

1.2 Властивості CeO₂

Церій, за стандартних умов, проявляє ступінь окиснення 4+, утворюючи оксид CeO₂, який при температурі вище 1500 °С переходить у сесквиоксид Ce₂O₃. Оксид церію (IV) в природі є у вигляді розсипу щільного тонкозернистого порошку жовтого кольору з $T_{пл} = 2400$ °С.

Для оксиду церію (IV) стабільною є кубічна (C) модифікація (просторова група Ia3), а для оксиду церію (III) - гексагональна (A) модифікація (елементарна комірка має форму октаедра) [31].

Структура кристалічних ґраток представлена на рис.1.9 -1.10.

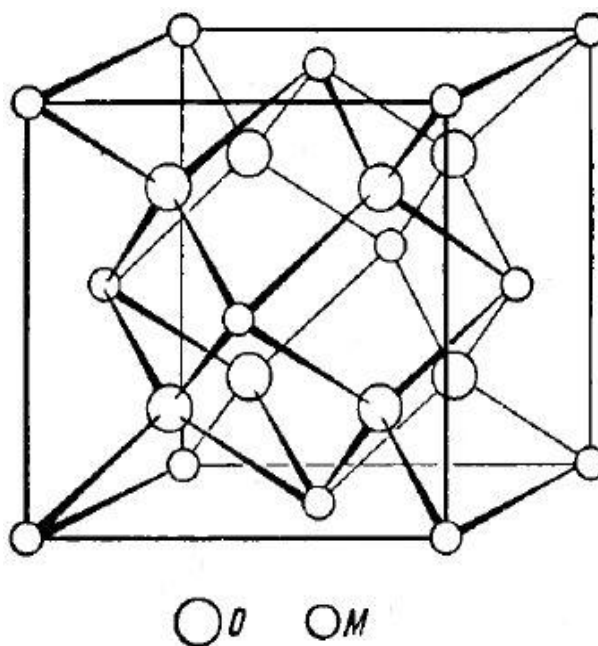


Рисунок 1.9 – Кристалічна структура F-CeO₂(типу флюориту) [31]

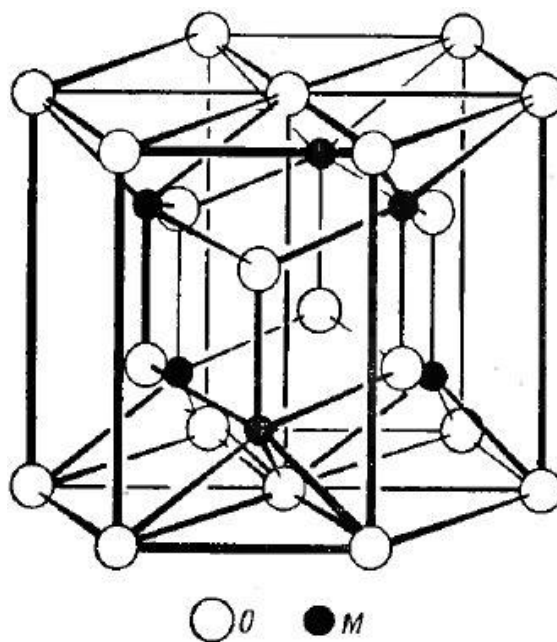
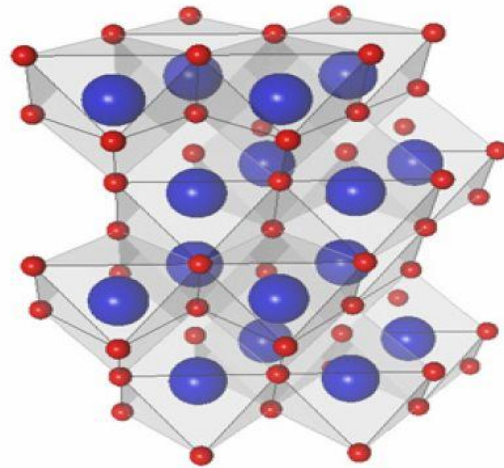


Рисунок 1.10 – Кристалічна структура Ce₂O₃ [31]

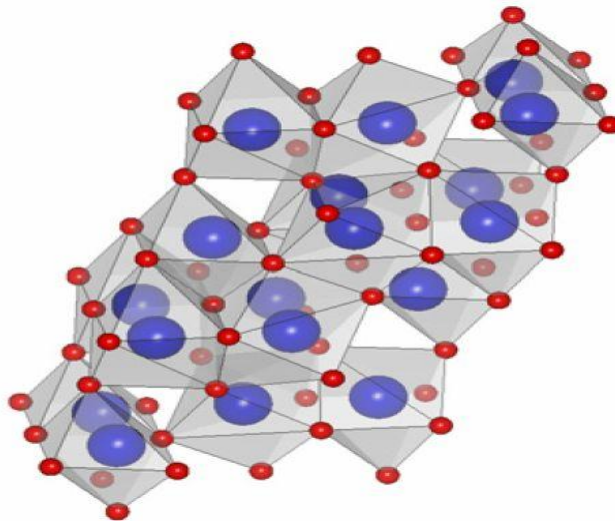
1.3 Поліморфізм

В залежності від температури іонного радіусу катіонів R розрізняють п'ять поліморфних модифікацій оксидів РЗЕ: гексагональна (А), моноклінна (В), кубічна (С), високотемпературна гексагональна (Н), високотемпературна кубічна (Х). Кристалічні структури всіх поліморфних модифікацій представлені на рис. 1.4.-1.8 [32-33].



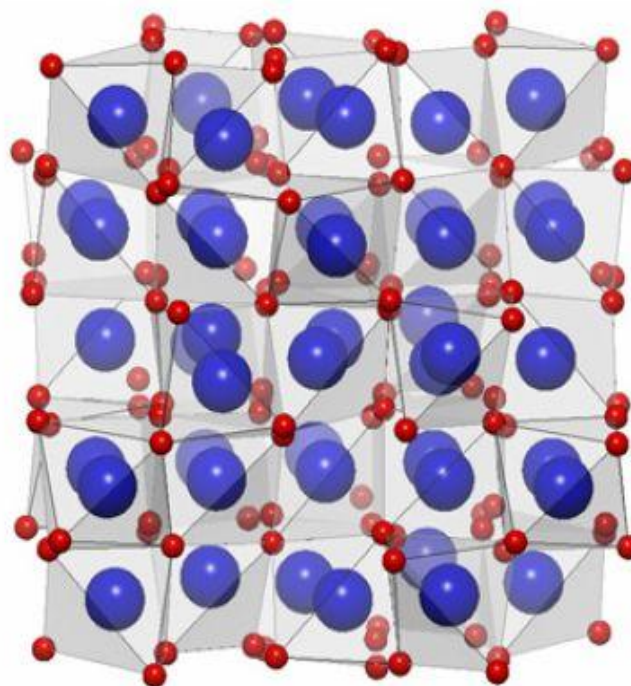
● - кисень; ● - РЗЕ

Рисунок 1.4 – Кристалічна структура А-типу оксидів R_2O_3 [34]



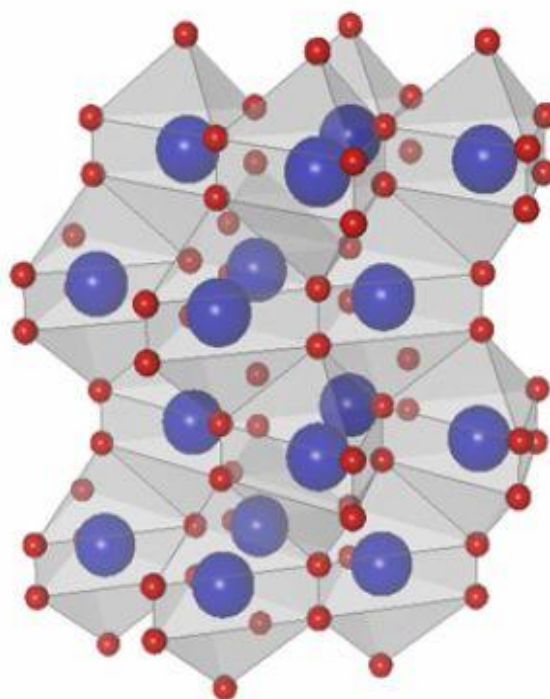
● - кисень; ● - РЗЕ

Рисунок 1.5 – Кристалічна структура В-типу оксидів R_2O_3 [34]



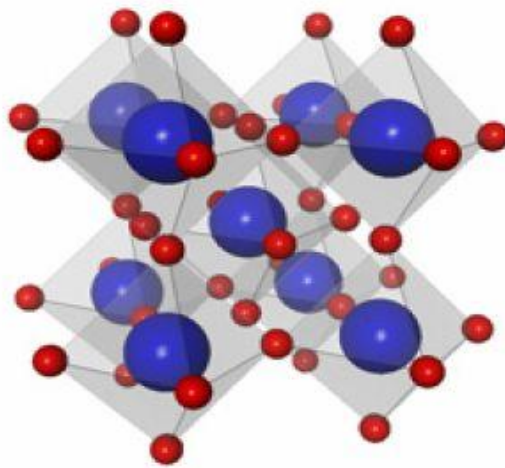
● - кисень; ● - РЗЕ

Рисунок 1.6 – Кристалічна структура С-типу оксидів R_2O_3 [34]



● - кисень; ● - РЗЕ

Рисунок 1.7 – Кристалічна структура Н-типу оксидів R_2O_3 [34]



● - кисень; ● - РЗЕ

Рисунок 1.8 – Кристалічна структура Х-типу оксидів R_2O_3 [34]

Всі рідкоземельні елементи (РЗЕ) утворюють оксиди типу M_2O_3 . Фізико-хімічні властивості оксидів РЗЕ, структура, поліморфні перетворення перебувають у чіткій залежності від електронної будови атомів лантаноїдів, зокрема зміні числа електронів на 4f- підрівні [35-36]. Елементи ряду La-Lu характеризуються поступовим заповненням внутрішніх 5d- та зовнішніх 4f- оболонок. Згідно конфігураційної моделі речовини, при утворенні конденсованого стану речовини з ізольованих атомів відбувається розподіл валентних електронів цих атомів на локалізовані і колективізовані. Локалізована частина валентних електронів у твердому тілі перерозподіляється у спектр конфігурацій, найбільш стабільним з яких є вільні, напівзаповнені та повністю заповнені конфігурації. Для лантаноїдів такими конфігураціями є незаповнена оболонка f^7 , енергетично менш стійка повністю заповнена f^{14} та конфігурація f^0 , тотожна нижче розташованій конфігурації s^2p^6 . Прагнення електронних оболонок до утворення конфігурації f^7 , f^{14} та f^0 веде до того, що поряд з найбільш характерним для РЗЕ ступенем окиснення 3+ зустрічаються також більш високі 4+ та більш низькі 2+ ступені окиснення. Ці валентності пояснюються переходом додаткових електронів з 4f- у 5d- шар і навпаки. Із збільшенням атомної маси лантаноїдів радіус позитивного іона зменшується, а щільність збільшується.

Імовірність зміни складу і структури сполук, які містять РЗЕ, неоднакова на різних відрізках ряду РЗЕ. Області кристалохімічної нестабільності розташовані в ряду РЗЕ закономірно: до області 1 відносять елементи, у яких 4f оболонки заповнені електронами на 1/4, до другої області – 2/4, до третьої області – 3/4. Найстабільнішим відрізком ряду РЗЕ є його кінцева ділянка – Er-Lu.

Кристалічна структура M_2O_3 залежить від способу одержання, іонного радіуса РЗЕ, температури досліджень.

А-форма. Оксиди РЗЕ з найбільшим іонним радіусом від La до Nd мають структуру типу А (гексагональна). Цей тип структури відноситься до тригональної сингонії [37-38].

В-форма. Моноклінна структура В, де встановлена належність В-форми до моноклінної сингонії і вказує на можливі просторові групи $C2/m$, $C2$ або Cm [38-41]. Елементарна ґратка містить шість формульних одиниць M_2O_3 . У моноклінній В-формі кожен атом РЗЕ має 7 сусідніх атомів кисню.

С-форма. Всі оксиди типу РЗЕ типу M_2O_3 при низьких температурах утворюють кубічну С-форму. При звичайних тисках вона стійка для оксидів елементів з малими іонними радіусами катіонів (Ho - Lu) і метастабільна для оксидів елементів з великими іонними радіусами [37,39,41].

Структура С належить до просторової групи $Ia\bar{3}$ з 16 формульними одиницями в елементарній комірці. В ідеальній структурі катіони та аніони розміщені у вузлах ґратки типу флюориту. Катіони займають всі катіонні позиції, а 25% аніонних місць вакантні. Існування цих вакансій веде до деформації структури. В результаті чого три катіони з чотирьох зміщуються відносно їх ідеальних позицій. Параметр комірки подвоєно порівняно з коміркою флюориту: 32 катіони, 48 аніонів та 16 незайнятих аніонних вузлів.

Поліморфізм оксидів РЗЕ вивчали з використанням методу відпалу і загартування, високотемпературного рентгенівського аналізу, термічного

аналізу з використанням променевого нагрівання зразків, диференційного термічного аналізу. Було знайдено дві кристалічні форми: Н та Х.

Н -форма. Існує в широкому інтервалі температур вище 2000 °С для оксидів РЗЕ, крім Lu. Н- форма оксидів РЗЕ кристалізується гексагональній сингонії (Р6/ммс). Припускають, що статистичний розподіл двох атомів металу та трьох атомів кисню в елементарній комірці одержується шляхом комбінування комірок моделі. Елементарна комірка містить одну формульну одиницю. Катіони РЗЕ семикратно координовані киснем. Форма Н більш симетрична, ніж форма А. Параметри елементарної комірки a і c Н форми збільшується порівняно з А формою і зменшується співвідношення c/a [39-40] .

Х –форма. Виявлена поблизу температур плавлення у оксидів початку ряду від La до Gd. Її досліджували за допомогою високотемпературних методів нейтронної дифракції і рентгенівського аналізу. Було встановлено, що ця форма має кубічну об'ємноцентровану структуру Ім3м. Симетрія Х форми найвища порівняно з іншими формами оксидів РЗЕ. Елементарна комірка містить одну формульну одиницю M_2O_3 . Структура являє собою жорсткий об'ємноцентрований кістяк з атомів РЗЕ, в середині якого утруднено локалізацію атомів кисню. Кисневу підгратку можна уявити як квазірозплавлену [42] .

Модифікації Н та Х стійкі при високих температурах. Фазові перетворення зворотні і здійснюються з високою швидкістю.

Температури фазових переходів оксидів РЗЕ, досліджені в нейтральному та відновному середовищах, що співпадають з даними, одержаними в повітрі [38]. Вважається, що вузькі області А та В форм оксидів РЗЕ є у всіх оксидів середини і кінця ряду лантаноїдів. Їх уявлення вимагає застосування високотемпературних методів аналізу і високочутливих приладів.

Перехід $B=A$ має основні риси мартенситного перетворення, яке відбувається за рахунок зміщення атомів на відстані, менші за міжатомні [38-39]. Для перетворення $A=H$ характерно подовження осей гексагональної елементарної комірки a і c і зменшення співвідношення c/a .

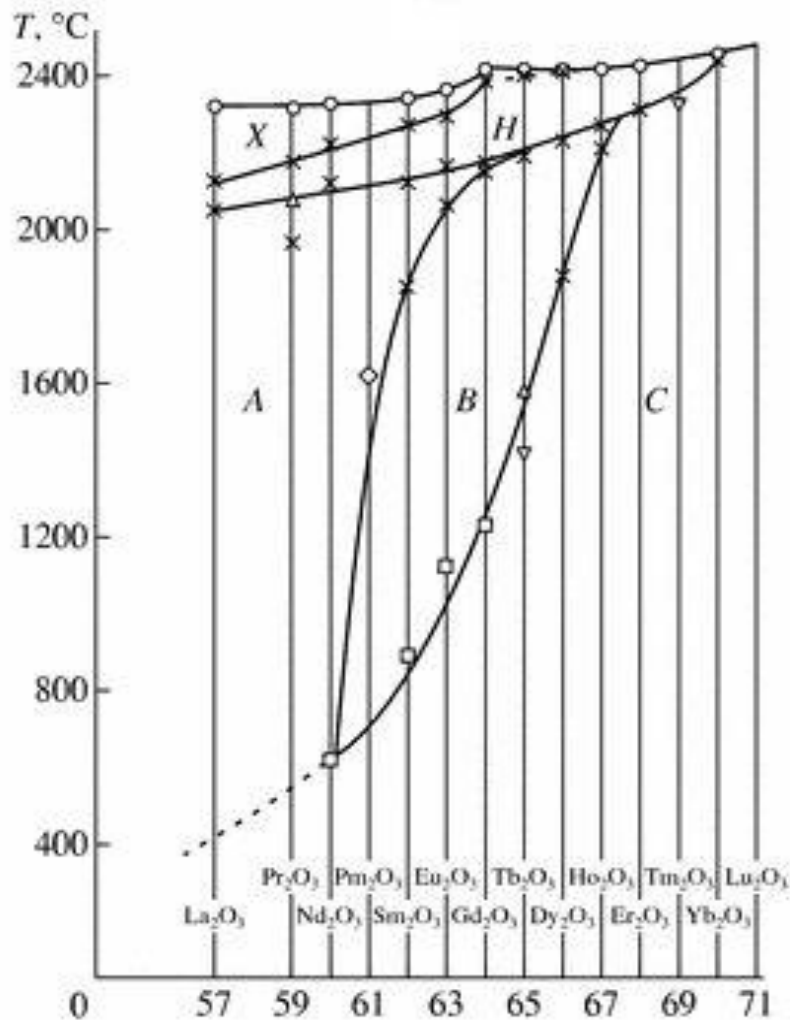


Рисунок 1.9 – Фазова діаграма поліморфних модифікацій оксидів РЗЕ [40]

Температура фазових перетворень зростає зі збільшенням порядкового номеру лантаноїду. Це пояснюється зменшенням іонного радіуса катіона та збільшенням зв'язку М-О, що призводить до зростання енергії активації та температури перетворення. Області різних структурних форм узгоджується з твердженням, що тип структури оксидів РЗЕ визначається температурою та розміром катіона.

1.4 Властивості Eu_2O_3

Оксид європію в природі не існує у чистому вигляді, є дуже рідкісним і зустрічається в природі у вигляді фосфату разом з іншими РЗЕ. Елементарний європій є дуже активним металом, на повітрі він швидко окислюється. $T_{\text{пл}}=2350^\circ\text{C}$. Оксид європію(III) являє собою порошок білого кольору з рожевим відтінком [41-42].

Eu_2O_3 існує в наступних алотропних модифікаціях:

Кубічна(С) об'ємноцентрована типу биксбіту (просторова група $\text{Ia}\bar{3}$), стабільна до $1050-1100^\circ\text{C}$.
Моноклінна (В) (просторова група C2/m).

Гексагональна(А), стабільна вище 2040°C .
Високотемпературна гексагональна (Н), стабільна при нагріванні вище 2140°C .
Високотемпературна кубічна (Х), стабільна вище 2280°C .

Таблиця 1.1 - Структура кристалічної ґратки і температури фазових перетворень оксидів цирконію, європію та церію [43]

Оксид	Іонний радіус по Арреніусу, нм	Тип ґратки	Просторова група	Температурний інтервал існування, $^\circ\text{C}$	Періоди елементарної комірки			
					а, нм	b, нм	с, нм	β , град.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eu_2O_3	Eu^{3+} 0,0985	Гексагональна(А)	$\text{Ia}\bar{3}$	до 1100	1,0869	0,3604	0,8778	100
		Гексагональна(Н)	C2/m	1100-2040				
		Моноклінна (М)		2040-2140	1,4092			
		Кубічна (F)		2140-2270				
				2270-2310				
ZrO_2	Zr^{4+} 0,079	Моноклінна (М)	$\text{P2}_1/\text{C}$	до 1170	0,5147	0,5203	0,5315	99,28
		Тетрагональна (Т)		1170-2320	0,5120		0,5250	
		Кубічна (F)	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	2320-2700 (пл.)				
CeO_2	Ce^{4+} 0,090	Кубічна (F)	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$					

1.5 Діаграми стану подвійних обмежуючих систем

1.5.1 Властивості системи ZrO_2 - CeO_2

Взаємодію діоксиду цирконію з оксидом церію досліджено в роботах [44-46]. Діаграму стану системи ZrO_2 - CeO_2 представлено на (рис.1.10).

Однак спостерігаються деякі розходження в отриманих даних щодо діаграму зв'язку з недостатньою впевненістю координат евтектоїду моноклінно-тетрагонального перетворення ZrO_2 та існуванням фази $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ при температурі $>1600^\circ\text{C}$ через можливий перехід оксиду CeO_2 в сесквіоксид Ce_2O_3 .

В низькотемпературній області діаграми стану системи ZrO_2 - CeO_2 виявлено існування наступних фаз: моноклінної М- ZrO_2 в інтервалі від 0 до 1 мол.% CeO_2 при 1100°C , тетрагональної Т- ZrO_2 в інтервалі від 0 до 18 мол.% CeO_2 при 1500, 1450°C і від 2 до 18 мол.% CeO_2 при 1100°C та кубічної зі структурою типу флюориту F- CeO_2 в інтервалі від 56 до 100 мол.% CeO_2 при 1500°C , від 60 до 100 мол.% CeO_2 при 1450°C і від 73 до 100 мол.% CeO_2 при 1100°C .

Знайдено широку двофазну область (F+T) в інтервалі концентрацій 18-56 мол.% CeO_2 при 1500°C , 18-60 мол.% CeO_2 при 1450°C та дві гетерогенні області при 1100°C : широке двофазне поле (F+T) в інтервалі концентрацій 18-73 мол.% CeO_2 і вузька двофазна область (M+T) в інтервалі концентрацій 1-2 мол.% CeO_2 .

Тетрагональна модифікація ZrO_2 не загартовується, замість неї спостерігають утворення моноклінної фази М- ZrO_2 [47-49].

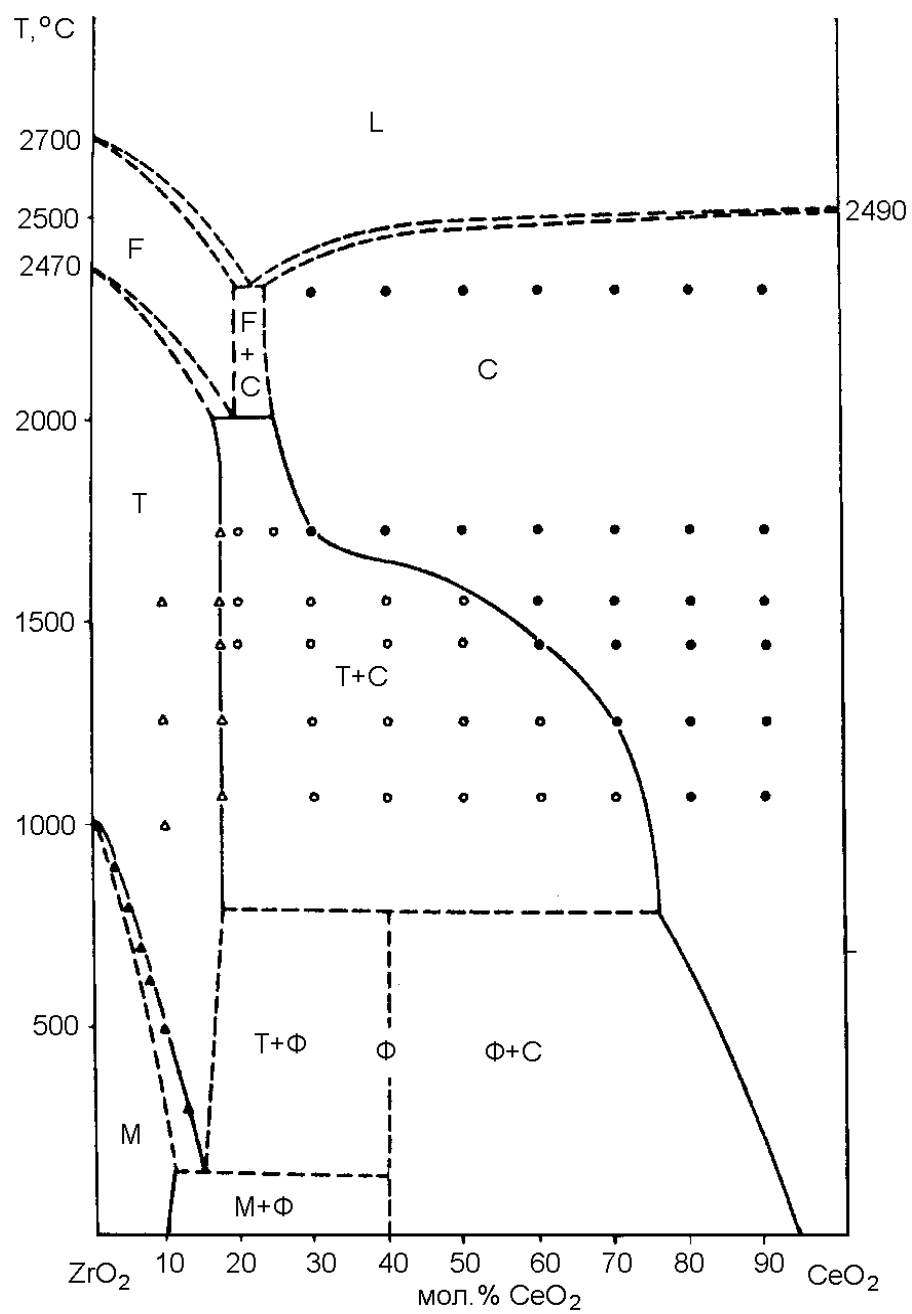


Рисунок 1.10 – Діаграма стану подвійної системи ZrO_2 - CeO_2 [45]

1.5.2 Властивості системи $\text{ZrO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

Фазові перетворення були досліджені в [41]. Твердий розчин з кубічною ґраткою типу флюориту було знайдено на діаграмі $\text{ZrO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ показаний на рис.1.11. На діаграмі охарактеризований широкий діапазон гомогенності від 10 до 55 мол.% Eu_2O_3 . У складовому діапазоні 27-39 мол.% Eu_2O_3 на основі твердого розчину F формується фаза $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$, яка характеризується направленою кристалічною структурою типу пірохлору. Границя області гомогенності цієї сполуки в бік збільшення вмісту ZrO_2 ($T = 800 - 1400^\circ \text{C}$) належить до $x = 1.48$ мол.% Eu_2O_3 [41].

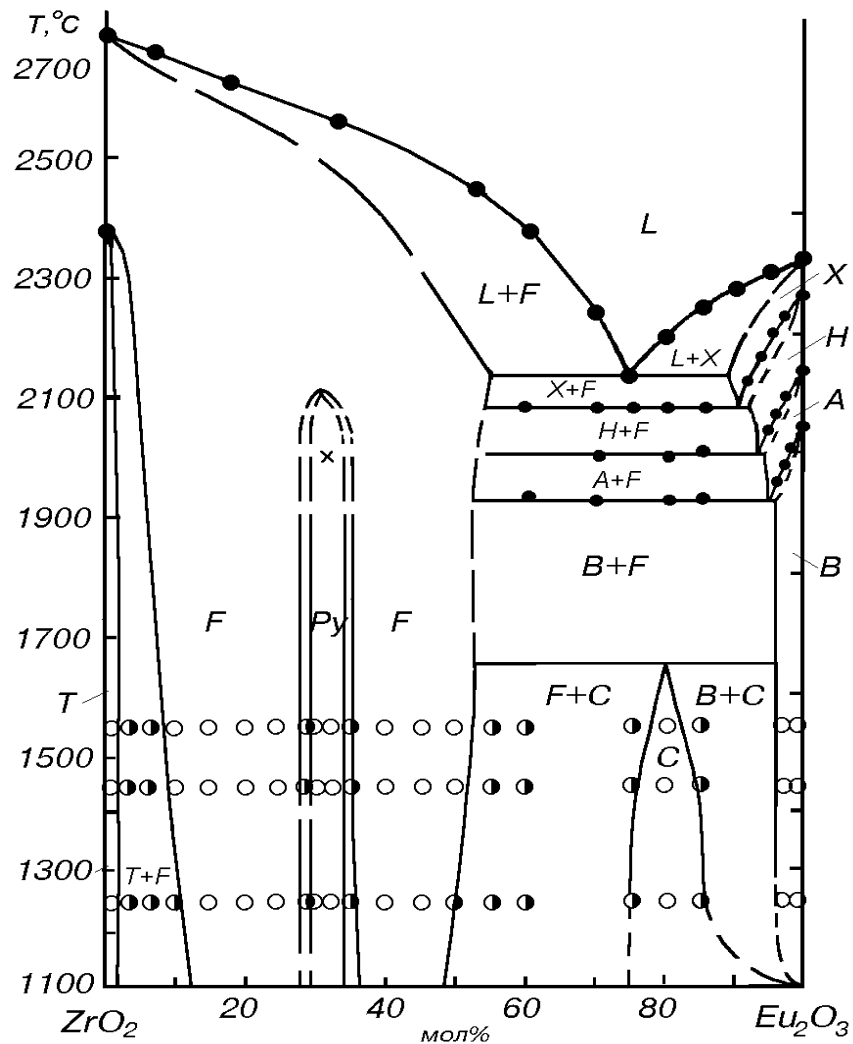


Рисунок 1.11 – Діаграма стану подвійної системи $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ [50]

2 МЕТОДИ ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ДІАГРАМ СТАНУ СИСТЕМ $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ І $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

2.1 Методи отримання зразків для вивчення фазових рівноваг і властивостей утворених фаз в системах

Мета роботи - вивчення взаємодії фаз та особливостей утворення твердих розчинів в подвійній системі $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ та потрійній системі

$\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ у всьому інтервалі концентрацій при температурі $1500\text{ }^\circ\text{C}$, визначення меж розчинності компонентів та впливу температури на стабільність утворених фаз, будову ізотермічних перерізів діаграм стану систем.

Для дослідження фазових співвідношень в системах в якості вихідних речовин використовували цирконієвий азотнокислий $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, церій азотнокислий $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “ч”, азотну кислоту марки “ч.д.а.” Eu_2O_3 марки ”Ево-Ж“, Dy_2O_3 та Yb_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 %.

Зразки готували з концентраційним кроком 1-5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10-30 МПа.

На рис. 2.1 представлена технологічна схема підготування експериментальних зразків для дослідження фазових рівноваг систем $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ і $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$.

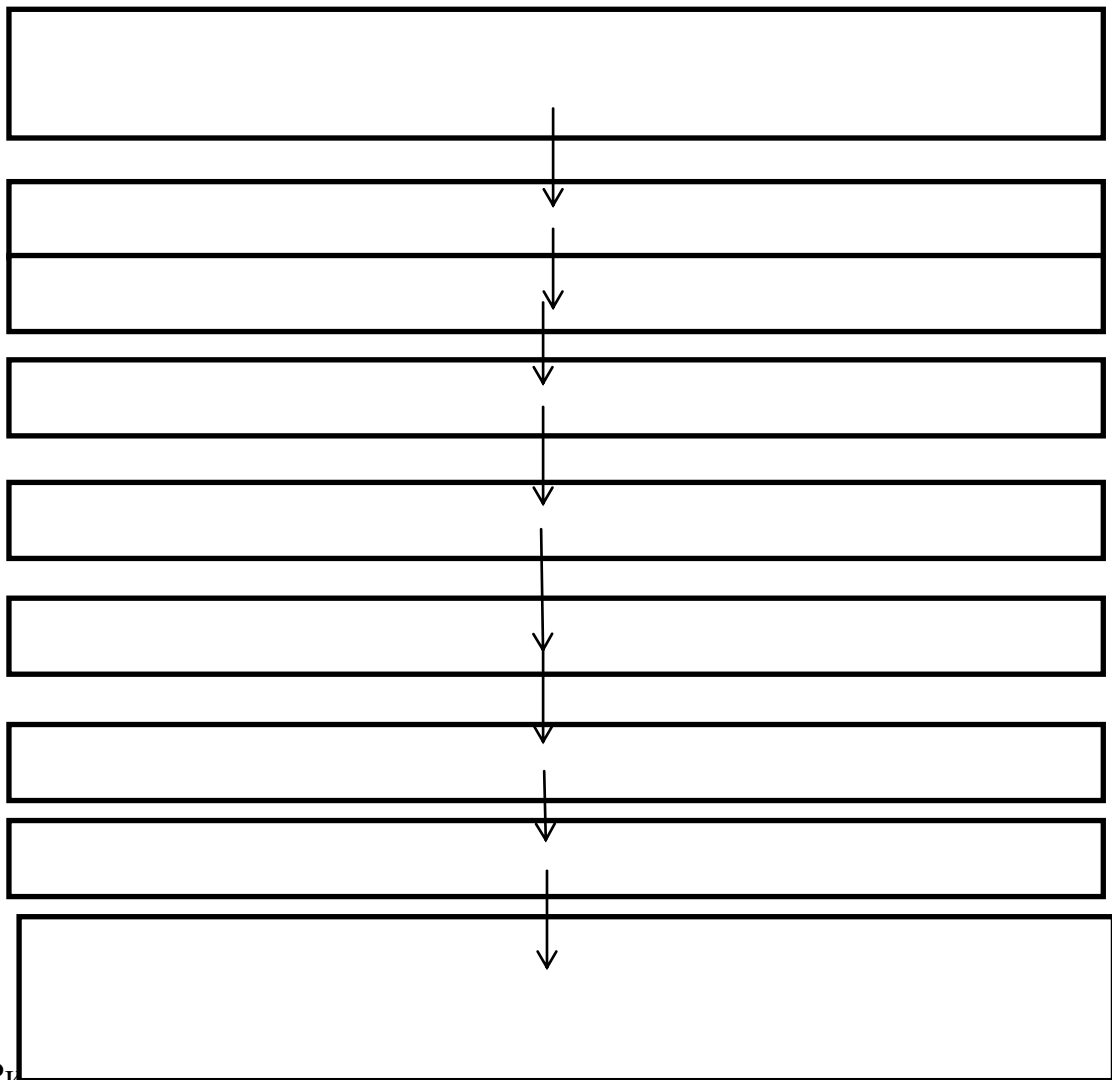


Рисунок 2.1 Технологічна схема приготування експериментальних зразків для дослідження фазових рівноваг систем $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

2.2 Методи дослідження фазових рівноваг в подвійній та потрійній системах

Вивчення взаємодії в системах при низьких і високих температурах зазвичай проводять різними методами дослідження, це пов'язано зі швидкостями процесів, що протікають в них. В області низьких температур фазові рівноваги, що включають процеси розпаду та впорядкування, встановлюються вкрай повільно через малу швидкість дифузійних процесів в катіонній підгратці.

Для дослідження фазових рівноваг в системах використовували рентгенофазовий аналіз (РФА). Також для більш детального та наочного вивчення був використаний метод петрографії. Склад зразків контролювали за допомогою спектрального та хімічного аналізу вибірково.

2.3 Термообробка систем з оксидами цирконію, церію та європію

Термообробку зразків при низьких температурах (1100, 600 °C) проводили в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3.5 град/хв. Випал зразків був неперервним. Через деякий час перевіряли повноту синтезу. Потім зразки перетирали, пресували та піддавали наступній термообробці. Охолодження проводили разом з піччю.

Термообробку зразків системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 °C проводили у дві стадії: в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 1100 °C протягом 452 год. і у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °C протягом 150 год. на повітрі.

Термообробку зразків в системі $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ проводили при 1500 °C (170 год.), 1100 °C (16800 год.), 600 °C (33061 год.). Так само для дослідження фазових співвідношень в системі $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 °C термообробку зразків проводили у дві стадії: в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 1100 °C протягом 17 год. і у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °C протягом 170 год. на повітрі.

Ідентифікація фаз в системах проведені на основі даних рентгенівських досліджень та петрографії.

2.4 Рентгенофазовий аналіз

Користуючись уявленнями Вульфа і Бреґга про те, що дифракцію рентгенівських променів на кристалі умовно можна представити як «відображення» рентгенівських променів від пучка атомних площин

(рис.2.2), можна продемонструвати умову взаємного посилення «відображених» променів векторною діаграмою, представленою на рис.2.4, де θ - кут, який задовольняє умову Вульфа – Брегга:

$$\Delta l_0 = 2d \sin \theta = n\alpha\lambda \quad (1)$$

Тут Δl_0 - різниця ходу променів, «відображених» від двох сусідніх площин з міжплощинною відстанню d_{hkl} , E_j - вектор напруженості електромагнітної хвилі, розсіяної i -ою площиною.

При цьому:

$$|E_1| = |E_2| = |E_3| = \dots = |E_i| = \dots = |E_N|, \quad (2)$$

де N - число паралельних площин у пучку.

Якщо $\theta = \theta_0$, різниця фаз між хвилями, розсіяними сусідніми площинами:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta l_0 = 2\pi n. \quad (3)$$

У цьому випадку розсіювання носить когерентний характер – всі вектори E_i будуть паралельні один одному, сумарний вектор «відбитої» хвилі матиме модуль E_0 , рівний NE_1 (рис. 2.4). Інтенсивність дифракційної лінії пропорційна квадрату модуля сумарного вектора, тобто:

$$E_0^2 = N^2 \cdot E_1^2 \quad (4)$$

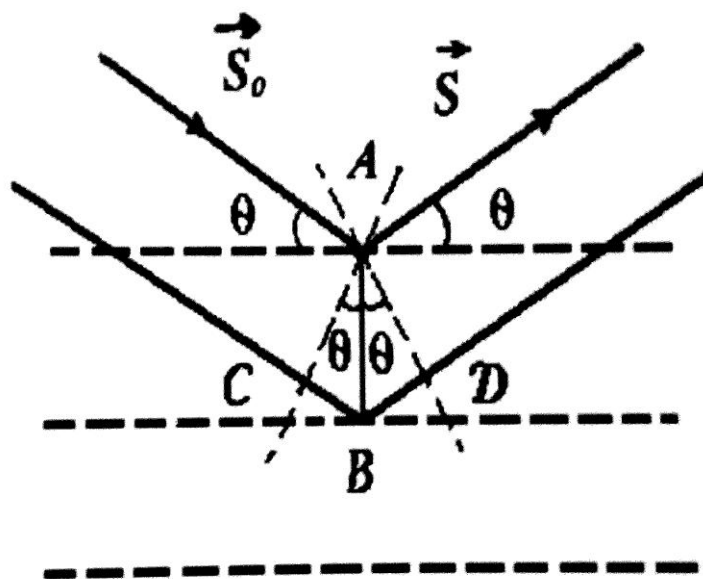


Рисунок 2.2 – Дифракція рентгенівських променів

Якщо спостерігати взаємодію рентгенівських хвиль, «відображених» від сусідніх площин цього ж пучка під кутом, який трохи відрізняється від θ_0 , тобто:

$$\theta = \theta_0 + \delta\theta \quad , \quad (5)$$

то для них різниця ходу буде:

$$\Delta l = 2d \sin(\theta_0 + \delta\theta) = 2d \sin \theta_0 + 2d \cos \theta_0 \cdot \delta\theta \quad , \quad (6)$$

а різниця фаз:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta l = 2\pi n + 2\pi\varepsilon, \quad (7)$$

де

$$\varepsilon = \frac{2d \cos \theta_0 \cdot \delta\theta_0}{\lambda} \quad . \quad (8)$$

У цьому випадку вектори електромагнітних хвиль, розсіяних від сусідніх площин пучка, розташовуються один щодо одного під кутом $2\pi\varepsilon$ (рис. 2.3), і сумарний вектор напруженості поля електромагнітних хвиль, розсіяних усіма площинами пучка, буде по модулю значно менше E_0 , якщо число N площин у пучку велике. Відповідно буде і мала інтенсивність дифракційної лінії.

Якщо ж кристали малі (їх розмір порядку $100 - 1000\text{\AA}$), то N мало, і мале відхилення від кута θ_0 не дає істотного спаду інтенсивності. І лише при великих $\delta\theta$ інтенсивність спаде до нуля. Отже, при малих розмірах кристаликів (малих N) на дифрактограмі виходить широка дифракційна лінія, а при великих (великих N) – вузька (рис.2.3).

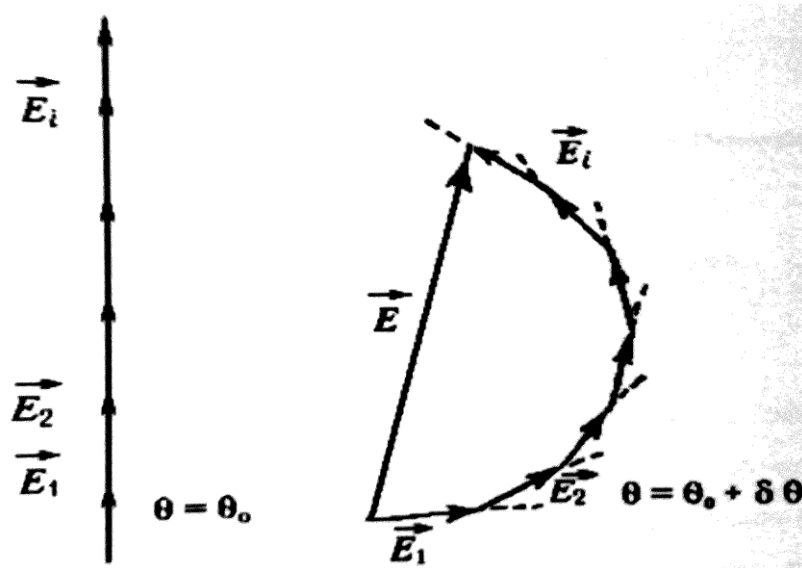


Рисунок 2.3 – Розсіювання когерентного характеру

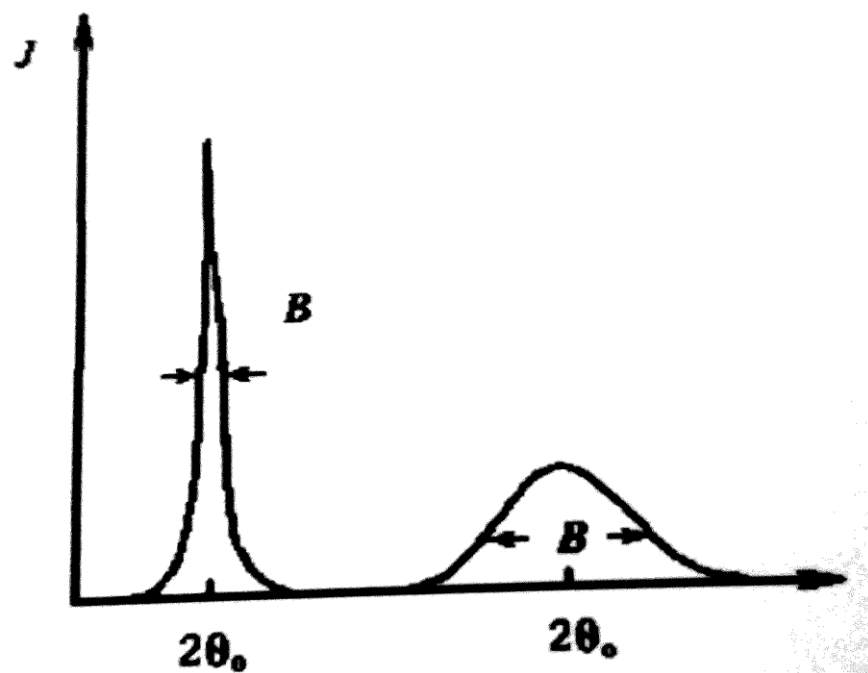


Рисунок 2.4 – Дифрактограма кристалів

Зазвичай ширину дифракційної лінії B вимірюють на половині її висоти, тобто для $J = 1/2J_{\max}$. З рис. 2.5 видно, що кожен вектор E_{i-1} , повернутий на $2\pi\epsilon$ по відношенню до попереднього E , тому кут повороту вектора E_N щодо E_1 буде дорівнювати $2\pi\epsilon N$. Щоб розрахувати інтенсивність, треба знайти сумарний вектор E (рис. 2.5). Для цього через кінці векторів E_i опишемо коло радіуса R з центром в точці O' .

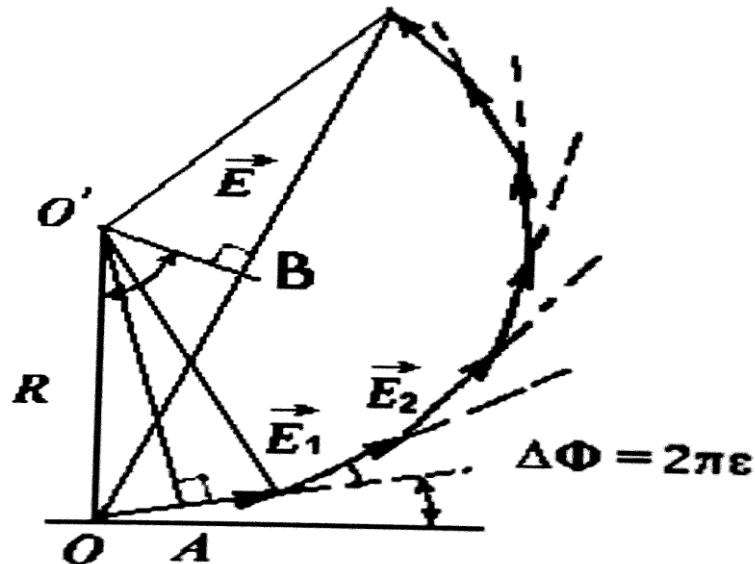


Рисунок 2.5 – Розсіювання когерентного характеру

У вимірювану ширину дифракційної лінії дає також внесок інструментальна ширина лінії b , обумовлена шириною діафрагм, яка обмежує пучок рентгенівських променів, розходження пучка, неточної установки зразка в його тримач. Цю ширину можна визначити, знімаючи еталон – зразок з дослідженої речовини, що складається з вільних від механічних напруг кристаликів, розміри яких не більше 10^{-3} см.

У даній роботі рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків проводили за методом порошку на установці ДРОН-1.5 при кімнатній температурі (CuK α - випромінювання). Швидкість сканування складала 1-4 град/хв у діапазоні кутів 2θ від 15 до 80°. Для визначення фазового складу використовували базу даних міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center of Diffraction data 1985). Періоди кристалічних ґраток розраховано по методу найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC з похибкою не нижче 0,0001 нм для кубічної фази.

Рентгенівську щільність визначали з маси та об'єму елементарної комірки:

$$\gamma = \frac{1,6604 \cdot M \cdot Z}{V_{ek}}, \quad (9)$$

де M – молекулярна вага складного оксиду, г.; Z – число формульних одиниць в елементарній комірці; V_{ek} – об'єм елементарної комірки, нм^3

Масу елементарної комірки визначали за формулою: $m_{ek} = \mu_z / N_a$, де N_a – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$); μ_z – молярна маса складного оксиду.

Об'єм елементарної комірки визначали за допомогою даних розрахунку параметрів комірки, отриманих рентгенівським методом:

$$\text{кубічна сингонія: } V_{ek} = a^3 \quad (10)$$

$$\text{моноклінна сингонія: } V_{ek} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \quad (11)$$

Визначення процентного вмісту кубічної фази ZrO_2 в гетерогенній області проводили за допомогою формули :

$$[\% \text{ZrO}_2 (\text{куб.})] = (I_{\text{к}}^{111} / (I_{\text{к}}^{111} + I_{\text{м}}^{111})) \cdot 100, \quad (12)$$

де $I_{\text{к}}^{111}$ – інтегральна інтенсивність піку кубічної фази;

$I_{\text{м}}^{111}$ – інтегральна інтенсивність піку моноклінної фази.

Для визначення розміру частинок (область когерентного розсіювання) твердих розчинів утворених фаз використовували формулу Шеррера:

$$D = 0,89 \cdot \lambda / \cos \Theta \cdot \beta, \quad (13)$$

де β – істинне фізичне уширення ліній робочого зразка;

Θ - кут дифракції;

λ - довжина хвилі випромінювання;

$$\beta = W^\circ / 2 \cdot l \text{ рад} \quad (14)$$

W° - напівширина лінії в град.

2.5 Растрова електронна мікроскопія і локальний рентгеноспектральний аналіз

Мікроструктури досліджуваних зразків вивчали за допомогою растрової електронної мікроскопії при Інституті Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України під керівництвом професора О.Р. Андрієвської. Локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА) виконано на установках SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) і JUMP-9500F (JEOL-Japan, INCA Penta FET×3, Oxford Instruments) у зворотню (BSE) і вторинно відбитих (SE) електронах. Для приготування шліфів випалені зразки заливали сіркою, шліфували на абразивному папері різної зернистості і полірували алмазною пастою. Для вивчення мікроструктури зразки звільняли від сірки і піддавали ізотермічному випалу у повітрі в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 800 °С протягом 2 год для видалення залишків сірки.

Всі дослідження проводили на нетравлених шліфах, які попередньо піддавали ультразвуковій очистці у ацетоні з подальшим напиленням золотом.



а)



б)

Рис.2.5.1 – Установки а) SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA), б) JUMP-9500F (JEOL-Japan, INCA Penta FET×3, Oxford Instruments) для дослідження методом ЛРСА.

3 НОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ

$\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

Вивчено фазові рівноваги в потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500, 1100 та 600 °С та подвійній системі $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ в тому ж температурному діапазоні у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження готували зразки при Інституті Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича під керівництвом проф. О.Р. Андрієвської.

3.1 Система $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$

Було проведено вивчення твердофазної взаємодії CeO_2 (тип флюориту, F) та Eu_2O_3 (моноклінна модифікація, B) що в подальшому довело, що в системі $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С утворюються 3 типи твердих розчинів: кубічної структури на основі флюориту F- CeO_2 та C- Eu_2O_3 і моноклінної модифікації B- Eu_2O_3 . Ці фази розділені двофазними полями (F+C) та (C+B) (рис. 3.1.2).

Дані дослідження проводились за методом рентгенофазового аналізу (РФА), суть якого полягає у розшифровці рентгенограм. Цей метод більш докладно описаний у розділі № 2.

При зменшенні температури до 600 °С кількість фазових полів зменшується тому що моноклінна B - Eu_2O_3 існує до температури 1000 °С .

Хімічний і фазовий склад зразків з температурами випалу 1500, 1100, 600 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при зазначених температурах, а також границі областей гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 , C- Eu_2O_3 і B- Eu_2O_3 при температурі 1500 °С, приведені в таблицях 3.1.1-3.1.3.

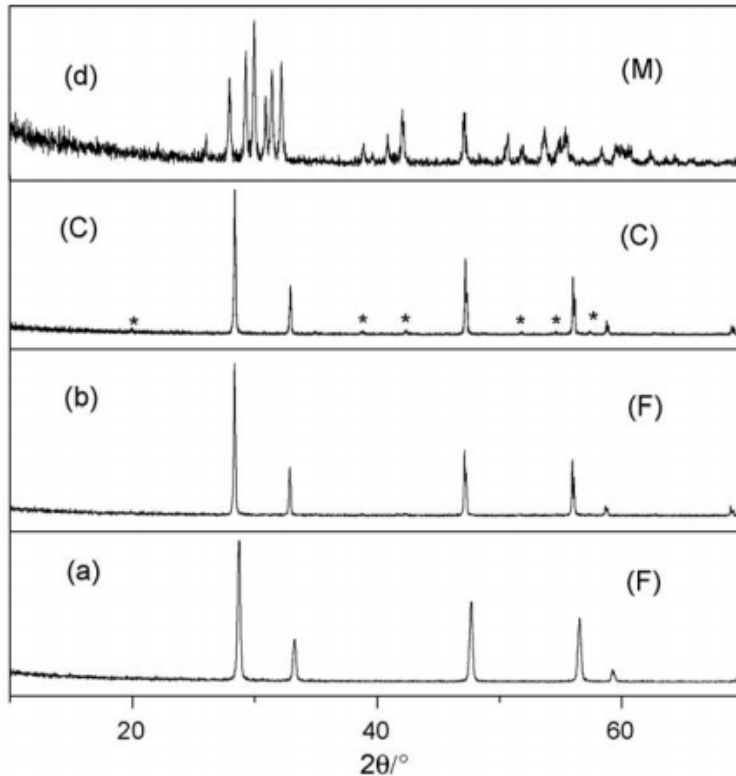
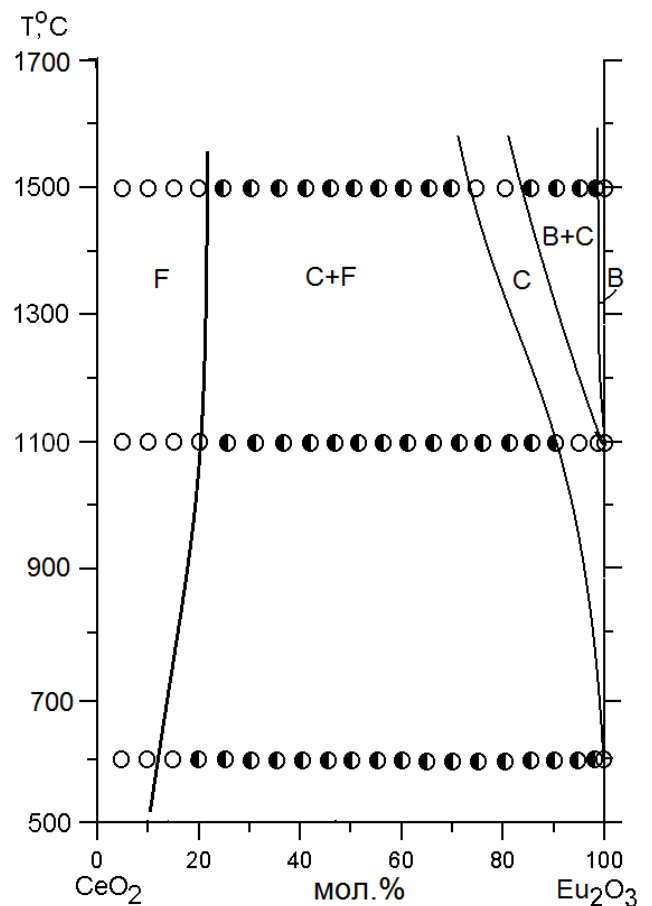


Рисунок 3.1.1 - Дифракційні картини в $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ серіях: (A) CeO_2 ; (b) $\text{Ce}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{O}_{1.8}$; (c) $\text{Ce}_{0.45}\text{Eu}_{0.55}\text{O}_{1.60}$; (d) Eu_2O_3 . F = F-типу решітки, C = C-тип решітки, M = моноклінна. * - представляє присутність піків надструктури, які вказують на C-типу фази.

Рисунок 3.1.2 - Фазові рівноваги в системі CeO_2 - Eu_2O_3 при 600-1500 °C

(○ - однофазні, ● - двофазні зразки)

При 1100 °C границі областей гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 та C- Eu_2O_3 визначаються складами, що містять 20-25 мол. % Eu_2O_3 і 90-99 мол. % Eu_2O_3 .



Таблиця 3.1.1 - Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °С, за даними РФА

Хімічний склад, мол. %		Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)					
C eO ₂	Eu ₂ O ₃		< F>	<C >				
					a	b	c	β
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	100		-	-	1.4 328	0.3 579	0.8 636	9 2.30
1	99	 осн. + <C>	-	1.0 854	1.6 388	0.3 626	0.8 644	9 7.11
2	98	 осн. + <C>↑	-	1.0 841	1.4 146	0.3 596	0.8 711	8 7.80
3	97	 осн. + <C>↑	-	1.0 839	1.4 404	0.3 573	0.8 892	8 9.36
4	96	 осн. + <C>	-	1.0 841	1.5 552	0.3 596	0.8 667	9 3.88
5	95	 + <C>	-	1.0 837	1.5 601	0.3 668	0.8 727	1 01.20
1 0	90	<C> осн.↑ + 	-	1.0 855	1.7 250	0.3 647	0.8 810	9 9.60
1 5	85	<C> + сл.	-	1.0 844	-	-	-	-
2 0	80	<C>	-	1.0 856	-	-	-	-
2 5	75	<C>	-	1.0 863	-	-	-	-
3 0	70	<C> осн. + <F> сл.	-	1.0 853	-	-	-	-
3 5	65	<C> осн. + <F> сл.	-	1.0 863	-	-	-	-
4 0	60	<C> осн. + <F> сл.	-	1.0856	-	-	-	-
4 5	55	<C> осн. + <F>↑	0.5 423	1.0 863	-	-	-	-
5	50	<C> осн. +	0.5	1.0	-	-	-	-

0		$\langle F \rangle \uparrow$	423	860				
5	45	$\langle C \rangle + \langle F \rangle \uparrow$	0.5	1.0	-	-	-	-
5			423	845				
6	40	$\langle C \rangle \downarrow + \langle F \rangle \uparrow$	0.5	1.0	-	-	-	-
0			425	867				
6	35	$\langle F \rangle$ осн. +	0.5	1.0	-	-	-	-
5		$\langle C \rangle \downarrow$	410	820				
7	30	$\langle F \rangle$ осн. + $\langle C \rangle$	0.5	1.0	-	-	-	-
0		сл. \downarrow	424	847				
7	25	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$ сл.	0.5	-	-	-	-	-
5			423					
8	20	$\langle F \rangle$ осн.	0.5	-	-	-	-	-
0			425					
8	15	$\langle F \rangle$	0.5		-	-	-	-
5			423					
9	10	$\langle F \rangle$	0.5		-	-	-	-
0			418					
9	5	$\langle F \rangle$	0.5		-	-	-	-
5			413					
0	100	$\langle F \rangle$	0.5		-	-	-	-
			409					

Позначення фаз: $\langle B \rangle$ – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Eu_2O_3 ; $\langle C \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації Eu_2O_3 ; $\langle F \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO_2 . Інші умовні позначки: осн. – фаза, що складає основу, сл. – сліди фази, \uparrow – вміст фази збільшується, \downarrow – кількість фази зменшується.

Таблиця 3.1.2 - Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1100 °С, за даними РФА

Хімічний склад, мол. %		Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм за даними РФА	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)	
C eO ₂	Eu ₂ O 3		<F>	<C>
			<i>a</i>	<i>a</i>
1	2	3	4	5
0	100	<B-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.4882, b = 0.3562, c = 0.8960, \gamma = 90.2562$)	-	-
1	99	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <B-Eu ₂ O ₃ > сл.	-	1.0840
2	98	<C-Eu ₂ O ₃ >	-	1.0844

3	97	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$	-	1.0843
4	96	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$	-	1.0838
5	95	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$	-	1.0843
10	90	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ незн. сл.	-	1.0846
15	85	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ сл.	-	1.0843
20	80	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ сл.	-	1.0842
25	75	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow$	-	1.0847
30	70	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow$	-	1.0840
35	65	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	-	1.0845
40	60	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5431	1.0857
45	55	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow$	0.5431	1.0857
50	50	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5430	1.0868
55	45	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow$	0.5431	1.0861
60	40	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow$	0.5424	1.0864
65	35	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow \downarrow$	0.5434	1.0867
70	30	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow \downarrow$	0.5425	1.0861
75	25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.	0.5427	-
80	20	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн.	0.5425	-
85	15	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5422	
90	10	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5420	
95	5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5412	
0	100	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5409	

Таблиця 3.1.3 - Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 600 °С, за даними РФА

Хімічний склад, мол. %		Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)	
Ce O ₂	Eu ₂ O ₃		<F>	<C>
			<i>a</i>	<i>a</i>
1	2	3	4	5
0	100	<C-Eu ₂ O ₃ >	-	1.0837
1	99	<C-Eu ₂ O ₃ >	-	1.0838
2	98	<C-Eu ₂ O ₃ >	-	1.0821
3	97	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ >	-	1.0846

		сл.		
4	96	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$ сл.	-	1.0847
5	95	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ осн. + $\langle F-CeO_2 \rangle$ сл. незнач.	-	1.0840
10	90	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$ сл.	-	1.0840
15	85	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ осн. + $\langle F-CeO_2 \rangle$ сл.	0.5420	1.0840
20	80	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$ сл. ↑	0.5422	1.0844
25	75	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ осн. + $\langle F-CeO_2 \rangle$ сл.	-	1.0833
30	70	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ осн. + $\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5420	1.0840
35	65	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5416	1.0828
40	60	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle \downarrow + \langle F-CeO_2 \rangle \uparrow$	0.5416	1.0842
45	55	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ осн. + $\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5414	1.0840
50	50	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle \downarrow + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5416	1.0829
55	45	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle \downarrow + \langle F-CeO_2 \rangle \uparrow$	0.5410	1.0821
60	40	$\langle C-Eu_2O_3 \rangle \downarrow + \langle F-CeO_2 \rangle \uparrow$	0.5414	1.0829
65	35	$\langle F-CeO_2 \rangle \uparrow + \langle C-Eu_2O_3 \rangle \downarrow \downarrow$	0.5415	1.0827
70	30	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Eu_2O_3 \rangle$	0.5416	1.0832
75	25	$\langle F-CeO_2 \rangle$ осн. + $\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ сл.	0.5411	1.0821
80	20	$\langle F-CeO_2 \rangle$ осн. + $\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ сл. ↓ ↓	0.5414	1.0828
85	15	$\langle F-CeO_2 \rangle$ осн. + $\langle C-Eu_2O_3 \rangle$ сл. ↓ ↓ ↓	0.5422	1.0820
90	10	$\langle F-CeO_2 \rangle$ осн.	0.5410	-
95	5	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5410	-
0	100	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5409	-

Позначення фаз: $\langle B \rangle$ – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Eu_2O_3 ; $\langle C \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації Eu_2O_3 ; $\langle F \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO_2 . Інші умовні позначки: осн. – фаза, що складає основу, сл. – сліди фази, ↑ – вміст фази збільшується, ↓ – кількість фази зменшується.

Під час зниження температури обробки до 600 °C всі гомогенні області в твердих розчинах на основі $C-Eu_2O_3$ і $F-CeO_2$ стають вужчими і визначаються складами, що містять 10-15 мол. % Eu_2O_3 і 97-98 мол. % Eu_2O_3 , відповідно (табл. 3.1.3).

В твердих розчинах з структурою типу F-CeO₂ розмір часток збільшується від 41 до 81 нм (таб. 3.1.4)

Таблиця 3.1.4 - Розміри часток твердого розчину F-CeO₂ в системі CeO₂-Eu₂O₃ в інтервалі температур 600-1500°C

Склад твердого розчину	Розмір частинок, нм		
	1500 °C	1100 °C	600 °C
Ce _{0.95} Eu _{0.05} O _{1.95}	54	65	81
Ce _{0.9} Eu _{0.1} O _{1.925}	44	65	81
Ce _{0.85} Eu _{0.15} O _{1.9}	41	54	54

Зміна періоду кристалічної решітки твердого розчину F-CeO₂ в залежності від концентрації Eu₂O₃ представлена на рис. 3.1.3.

З приведених вище даних виходить, що розчинність Eu₂O₃ в F-модифікації CeO₂ зростає зі зменшенням розміру комірки.

В зразках основною є В фаза і в ній визначаються дрібні та іноді більш крупні включення ізотропної світлої, прозорої фази С-Eu₂O₃. При збільшенні вмісту оксиду церію кількість ізотропної С фази зростає. Для зразків від 10 - 15 мол. % CeO₂ С-модифікація оксиду європію є основою. С-модифікації із структурою типу флюориту (F) CeO₂ починають з'являтися з 30 мол. % CeO₂-70 мол. % Eu₂O₃. У двофазних зразках, які містять 65-75 мол. % CeO₂ основу складає кубічна модифікація F-CeO₂ (табл. 3.1.1).

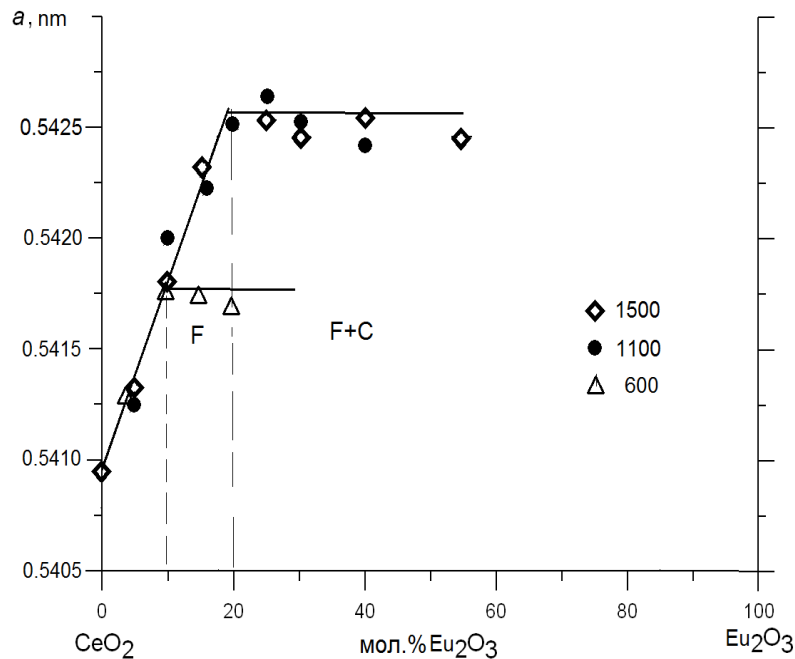


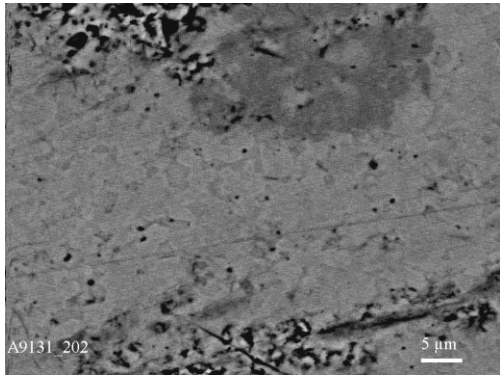
Рисунок 3.1.3 - Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів на основі F-CeO₂ в системі CeO₂-Eu₂O₃ після випалу зразків при (◇) 1500 °C, (●) 1100 °C і (Δ) 600 °C

Область гомогенності твердого розчину на основі В-Eu₂O₃ при температурі 1100 °C мала (< 1 мол. %). Під час заміщення іонів Eu³⁺ ($r = 0.0985$ нм) іонами Ce⁴⁺ ($r = 0.090$ нм) меншого розміру, стабілізації В-Eu₂O₃ нема. Стеричний фактор обумовлює більшу протяжність твердих розчинів на основі F-CeO₂ в інтервалі температур 1500-1100 °C, дорівнює приблизно 20. мол. % і залишається сталим (рис. 3.1.3).

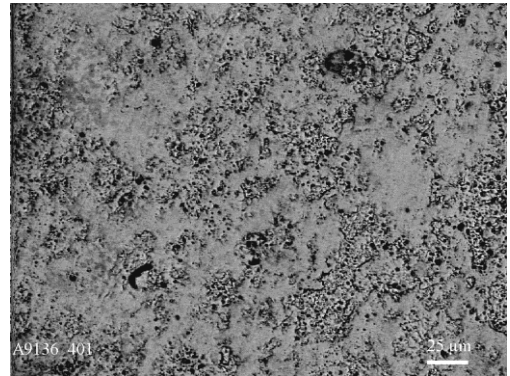
Зразки, отримані в лабораторії Інституту проблем матеріалознавства ім. І.О. Францевича НАНУ і випалені при 600 °C, одержати щільно спечені зразки не вдалося. В зразках, що містять 1-2 мол. % CeO₂-99-98 мол. % Eu₂O₃ існує одна ізотропна пориста фаза жовтого кольору, яка належить С-Eu₂O₃. Це підтверджується підтверджено даними РФА (табл. 3.1.3). Ріст зерен реалізується через перекристалізацію в твердій фазі. Далі при збільшенні концентрації оксиду церію кількість фази <С-Eu₂O₃> помітно зменшується, а

вміст фази $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ починає зростати і є основною з 75-85 мол. %. Гранична розчинність Eu_2O_3 в кубічній модифікації F-CeO_2 при температурі 600 °C складає 10 мол. %.

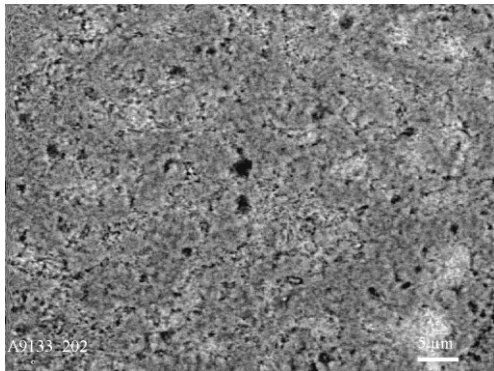
На рисунках нижче представлені мікроструктури двофазних зразків (В + С) спечених при температурі 1500 °C. У зразках є дві структурні складові, що доволі відрізняються своїм контрастом (рис. 3.1.4, а). Світла фаза є матрицею та за даними ЛРСА належить моноклінній модифікації оксиду європію (В). Другу фазу в вигляді темніших включень можна ідентифікувати, як кубічну (С) модифікацію Eu_2O_3 . Ця інформація підтверджена даними РФА (табл. 3.1.3). У відбитому світлі є темна анізотропна фаза В, що представляє собою основу(матрицю), в ній визначаються дрібні та обособлені крупніші включення ізотропної світлої і прозорої фази С- Eu_2O_3 . Зі збільшенням вмісту оксиду церію кількість ізотропної С фази починає зростати. В 10-15 мол. % CeO_2 вміст С- Eu_2O_3 складає основу (рис. 3.1.4 в–е). Мікроструктура на рис. 3.1.4 д, е С- Eu_2O_3 має пори і крихка. Під час росту вмісту CeO_2 в зразку з вмістом 25 мол. % оксиду церію спостерігається ускладнення рельєфу на поверхні шліфа, а загострені краї відбивають світлішим кольором. Сліди С-модифікації із структурою типу флюориту (F) CeO_2 з'являються у зразку, що містить 30 мол. % CeO_2 –70 мол. % Eu_2O_3 . За даними електронної мікроскопії у зворотньо відбитих електронах (BEI) спостерігаються дві фази (С- Eu_2O_3 + F- CeO_2), які є різними за контрастом та морфологією поверхні. Проявляються орієнтовано спрямовані світлосірі полоски (С- Eu_2O_3) та дрібнозерниста темна фаза що представляє собою сферичні частки F- CeO_2 .



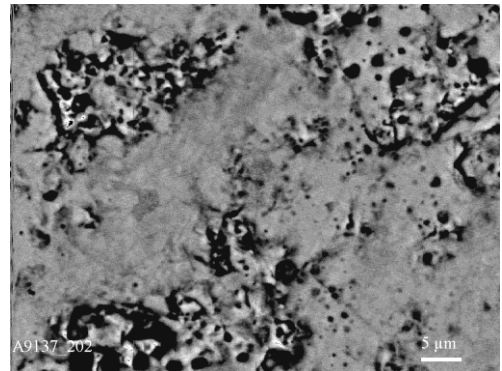
а



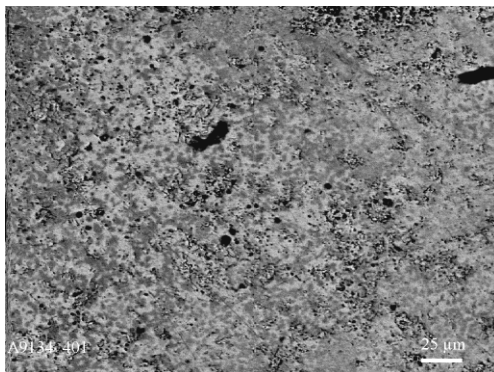
д



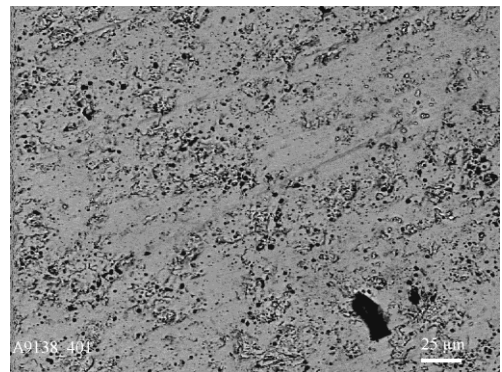
б



е



в



є

Рисунок 3.1.4 – Мікроструктура зразків в системі $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °C

З петрографічних досліджень стало відомо, що основу(матрицю) мікроструктури зразка складає ізотропна темна фаза Eu_2O_3 з світлими ізотропним включеннями F- CeO_2 . Важливо є те, що кольори фаз за мікроструктурних досліджень підтверджено результатами РФА (табл. 3.1.2). При концентрації оксиду церію 35-55 мол. % CeO_2 у двофазних зразках (С + F) спостерігається зростання пористості та ускладнення рельєфу поверхні,

розподіл фаз стає неоднорідний. Мікроструктура на зламі двофазного зразка, зі складом 60 мол. % CeO_2 –40 мол. % Eu_2O_3 проявляється в вигляді рельєфних зерен F- CeO_2 поліедричної форми розміром 0.8–9.2 мкм. У двофазних зразках, які містять 65–75 мол. % CeO_2 основу складає кубічна модифікація F- CeO_2 (табл. 3.1.2). На цих мікроструктурах видно дві фази в яких зерна оксиду церію видно на ділянках поверхні. Зі збільшенням вмісту CeO_2 F-фаза стає більш дрібною.

3.2 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С

За отриманими результатами досліджень проведених на базі Інституту Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1100 °С. Вихідний хімічний та фазовий склад зразків, отриманих при 1100 °С, наведено в таблиці 3.2.1.

Знайдено 5 твердих розчинів на основі Т-, М- і F-модифікацій ZrO_2 , F- CeO_2 , С- і В- Eu_2O_3 і фази цирконату європію типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). В системі при температурі дослідженні фазові рівноваги описують твердофазні процеси.

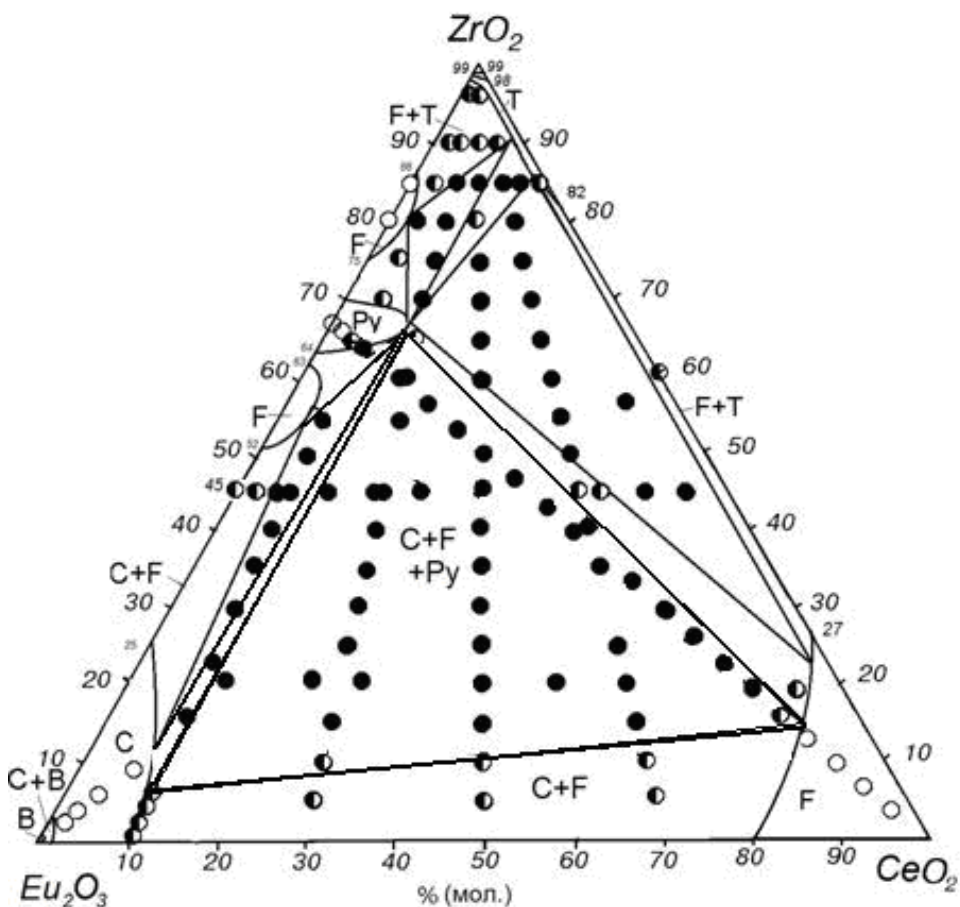
При високому вмістом ZrO_2 утворюються тверді розчини на основі М- і Т- модифікацій ZrO_2 . Розчинності CeO_2 та Eu_2O_3 в М- ZrO_2 немає. Границя області гомогенності твердого розчину на основі М- ZrO_2 для 1100 °С близ 99 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % CeO_2 -0.5 мол. % Eu_2O_3 . Утворення твердих розчинів пов'язане з поліморфними перетвореннями ZrO_2 . Поле твердих розчинів, де основа Т- ZrO_2 витягнуте вздовж сторони, що обмежує подвійну систему $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$. Розчинність Eu_2O_3 в Т- ZrO_2 приблизно 1 мол. %, і це підтверджено даними РФА. На отриманих дифрактограмах присутні лінії, що характерні для М- ZrO_2 .

Найбільша розчинність CeO_2 в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ спостерігали при 67 мол. % ZrO_2 . З зниженням температури до 1100 °С спостерігається невелике збільшення розчинності оксиду церію в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Головною особливістю ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °С є існування трьох областей твердих розчинів на основі кубічної модифікації $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)$ з структурою типу флюориту. Границі F- ZrO_2 проходять від відповідних координат в

подвійній системі $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ і становить близько 75–86 мол. % ZrO_2 і 43–52 мол. % ZrO_2 . Гранична розчинність оксиду церію в твердих розчинах на основі F--ZrO_2 складає 1 і 2 мол. %, відповідно. Найбільшу протяжність має область гомогенності твердого розчину на основі F--CeO_2 . Границя області гомогенності F-фази вигнута в напрямку вершини CeO_2 та проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ і $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$. Розчинність F-фазискладає 77 мол. % CeO_2 .

Отже, з наведених даних виходить, що в системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1100 °С в рівновазі знаходяться переважно фази кубічної симетрії: F – $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, Py – $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, C – $\text{Ia}\bar{3}$. Така структура кристалічних ґраток і значна протяжність вказаних фаз обґрунтовує переважний характер твердих розчинів на основі фаз типу пірохлору (Py), флюориту (F) і кубічної модифікації (C) оксидів РЗЕ та їх двофазних сумішей в потрійній системі. Найбільшу площу займає область гомогенності фази типу флюориту даного ізотермічного перерізу.



- – однофазні,
 - ◐ – двофазні,
 - – трифазні
- зразки

Рисунок 3.2.1 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С

Таблиця 3.2.1 – Хімічний і фазовий склад зразків системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1100 °С, 9850 год. (за даними РФА)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад
ZrO ₂	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	
1	2	3	4
Переріз ZrO_2 - (50 мол. % CeO_2 - 50 мол. % Eu_2O_3)			
5	47.5	47.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
10	45	45	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
15	42.5	42.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
20	40	40	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
25	37.5	37.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
30	35	35	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
35	32.5	32.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
40	30	30	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
45	27.5	27.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
50	25	25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
55	22.5	22.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
60	20	20	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{сл.}$
65	17.5	17.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{сл.}$
70	15	15	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \text{осн.} + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{сл.}$
75	12.5	12.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \text{осн.} + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{сл.}$
80	10	10	$\text{Py осн.} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow$
85	7.5	7.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \text{осн.} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow + \text{Py}$
90	5	5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} \uparrow$
95	2.5	2.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} \uparrow \uparrow$
96	2	2	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} \uparrow \uparrow$

97	1.5	1.5	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$
98	1	1	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{M-ZrO}_2 \rangle \downarrow$
99	0.5	0.5	$\langle \text{M-ZrO}_2 \rangle$

1	2	3	4
Переріз CeO_2 - (67 мол. % ZrO_2 – 33 мол. % Eu_2O_3)			
66	1	33	Py ($\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
65	2	33	Py ($\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
64	3	33	Py ($\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
64	4	32	Py ($\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
63	5	32	Py + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
60	10	30	Py + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
57	15	28	Py + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
53	20	27	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + Py + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
47	30	23	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + Py + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
44	35	21	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + Py + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
40	40	20	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + Py + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
37	45	18	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + Py + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
34	50	16	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
30	55	15	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
26	60	14	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
23	65	12	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
20	70	10	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
17	75	8	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
13.	80	6.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
5			
10	85	5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
7	90	3	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
3	95	2	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
Переріз ZrO_2 - (30 мол. % CeO_2 - 70 мол. % Eu_2O_3)			
5	29	66	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
10	27	63	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$ + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow$ + Py сл.

15	25.5	59.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow + \text{Py сл.}$
		5	
25	22	53	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow + \text{Py} \uparrow$
30	21	49	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow + \text{Py} \uparrow$

1	2	3	4
40	18	42	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py сл.}$
45	16.5	38.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py сл.}$
		5	
50	15	35	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py}$
55	13.5	31.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py}$
		5	
65	10	25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} \uparrow$
70	9	21	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$
75	8.5	16.	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$
		5	
80	6	14	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$
85	5.5	9.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \text{Py сл.}$
90	3	7	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$
Переріз ZrO_2 - (70 мол. % CeO_2 - 30 мол. % Eu_2O_3)			
5	66	29	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \text{ осн.} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл.}$
10	63	27	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \text{ осн.} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл.}$
15	59.5	25.	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \text{ осн.} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл.} + \text{Py}$
		5	
25	53	22	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \text{ осн.} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл.} + \text{Py}$
30	49	21	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \text{ осн.} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл.} + \text{Py}$
40	42	18	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \text{ осн.} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл.} + \text{Py}$
45	38.5	16.	$\text{Py осн.} + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
		5	
50	35	15	$\text{Py} + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{ сл.}$

55	31.5	13.	Py + <F-CeO ₂ > + <T-ZrO ₂ >* сл.
		5	
65	25	10	Py + <F-CeO ₂ > + <T-ZrO ₂ >* сл.
70	21	9	Py + <F-CeO ₂ > + <T-ZrO ₂ >* сл.
75	16.5	8.5	Py + <F-CeO ₂ > + <T-ZrO ₂ >* сл.
80	14	6	Py + <F-CeO ₂ > осн. + <T-ZrO ₂ >* сл.
85	9.5	5.5	<T-ZrO ₂ >* ↑ + Py
90	7	3	<F-ZrO ₂ > + <T-ZrO ₂ >*↑↑
Переріз ZrO ₂ - (10 мол. % CeO ₂ - 90 мол. % Eu ₂ O ₃)			
2	10	88	<C-Eu ₂ O ₃ > + <B-Eu ₂ O ₃ >
3	10	87	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <B-Eu ₂ O ₃ >

1	2	3	4
4	9.5	86.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
		5	
5	9.5	85.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
		5	
10	9.5	80.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ + Py
		5	
15	9	76	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ + Py
25	8.5	66.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ + Py
		5	
30	8	62	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$ + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \uparrow$ + Py
35	8	57	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$ + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \uparrow$ + Py
40	7	53	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$ + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ + Py
45	6.5	48.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. $\downarrow\downarrow$ + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ + Py
		5	
50	6	44	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. $\downarrow\downarrow$ + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ + Py
55	5.5	39.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. $\downarrow\downarrow$ + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ + Py
		5	
60	5	35	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ + Py
70	4	26	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ + Py
75	3	22	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ + Py
80	2.5	17.	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
		5	
85	1.5	13.	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$
		5	
90	1.5	8.5	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
Переріз Eu_2O_3 - (60 мол. % ZrO_2 - 40 мол. % CeO_2)			
60	40	0	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**} + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
57	38	5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$

5	53.	36.5	10	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$
	39.	25.5	35	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
	36	24	40	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
	9.5	5.5	85	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
	6	4	90	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
	3	2	95	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
	2.5	1.5	96	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
	2	1	97	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
	1.5	0.5	98	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
	0.5	0.5	99	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$

1	2	3	4
Изоконцентра́та 20 мол. % ZrO_2			
20	1	79	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
20	2	78	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
20	3	77	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
20	4	76	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
20	10	70	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	20	60	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	25	55	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	30	50	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	35	45	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	45	35	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	55	25	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	65	15	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
20	75	5	$\text{Py} + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	80	0	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
Изоконцентра́та 45 мол. % ZrO_2			

45	1	54	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
45	2	53	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
45	3	62	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
45	4	51	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py сл.}$
45	5	50	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py сл.}$
45	20	35	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл.} + \text{Py сл.}$
45	45	10	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle + \text{Py сл.}$
45	50	5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle + \text{Py сл.}$
45	55	0	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$

Продовження таблиці 3.2.

1	2	3	4
Ізоконцентрата 85 мол. % ZrO_2			
85	0	15	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
85	11	4	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \text{Py сл.}$
85	12	3	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \text{Py сл.}$
85	13	2	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \downarrow + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**} \uparrow + \text{Py сл.} \downarrow$
85	14	1	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle \downarrow \downarrow + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**} \text{ осн.} \uparrow$
85	15	0	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**}$

(* При заданих умовах ($T=1100^\circ\text{C}$) тетрагональна модифікація T-ZrO_2 не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації M-ZrO_2 ;

** Спостерігали часткову стабілізацію T-ZrO_2 .

Умовні позначення фаз:

<T> – тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 ;

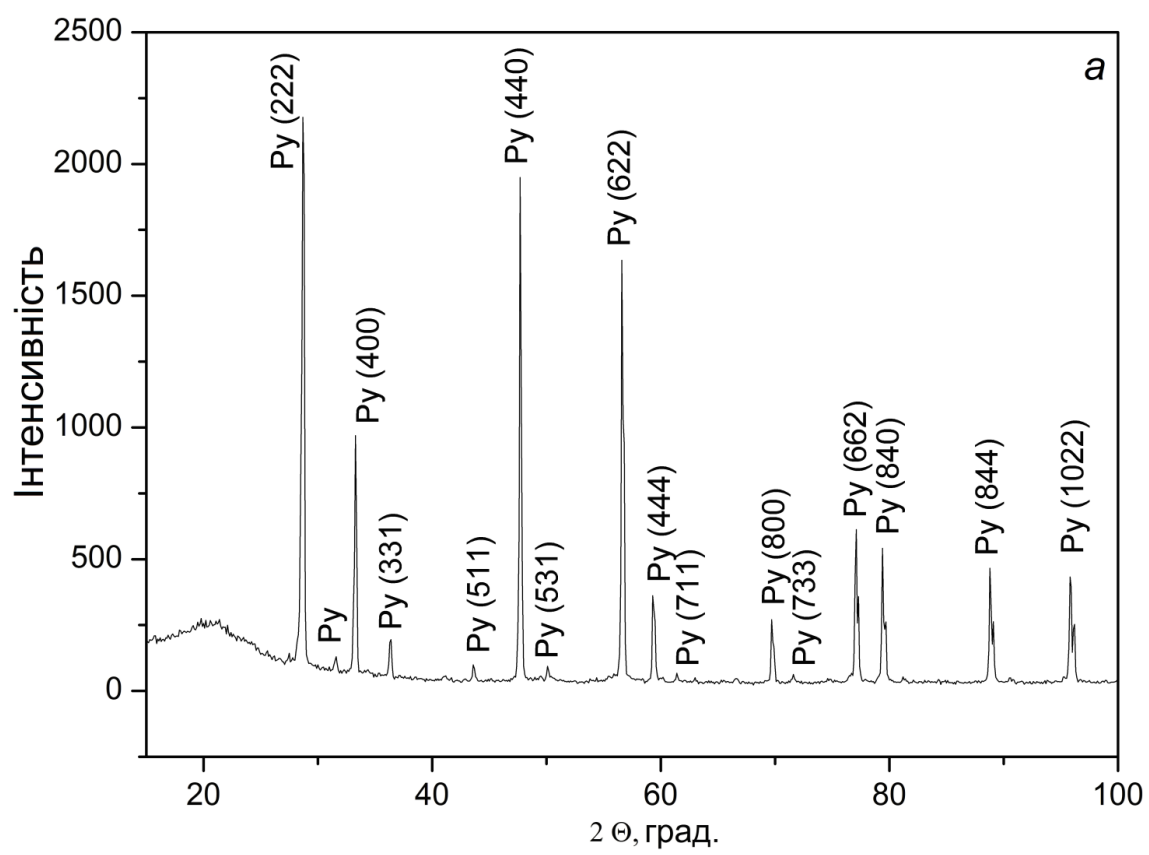
 – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Eu_2O_3 ;

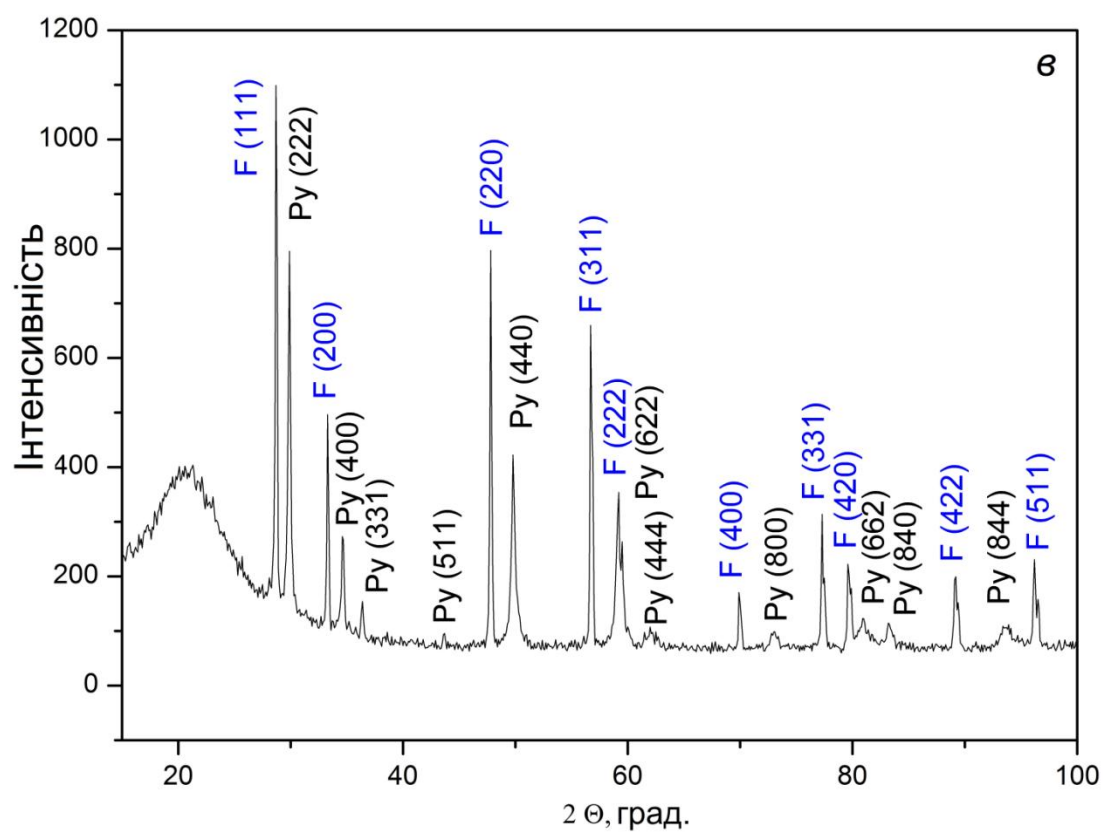
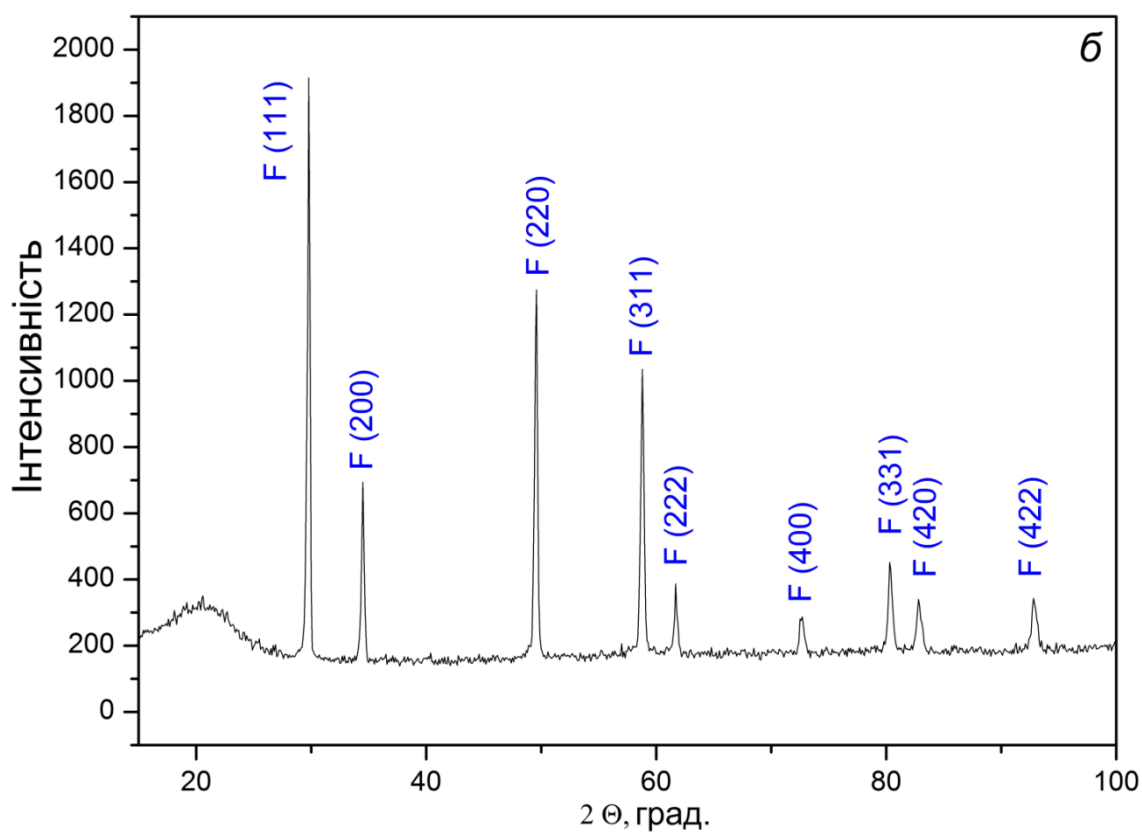
<C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Eu_2O_3 ;

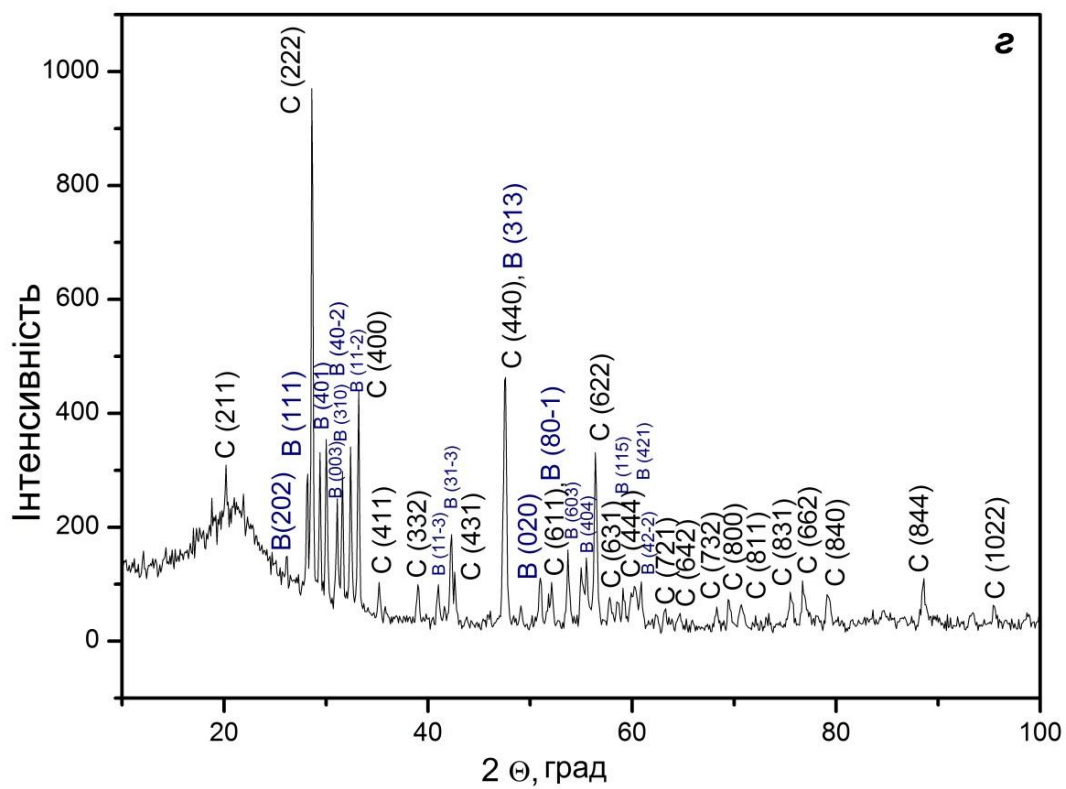
<F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO_2 ;

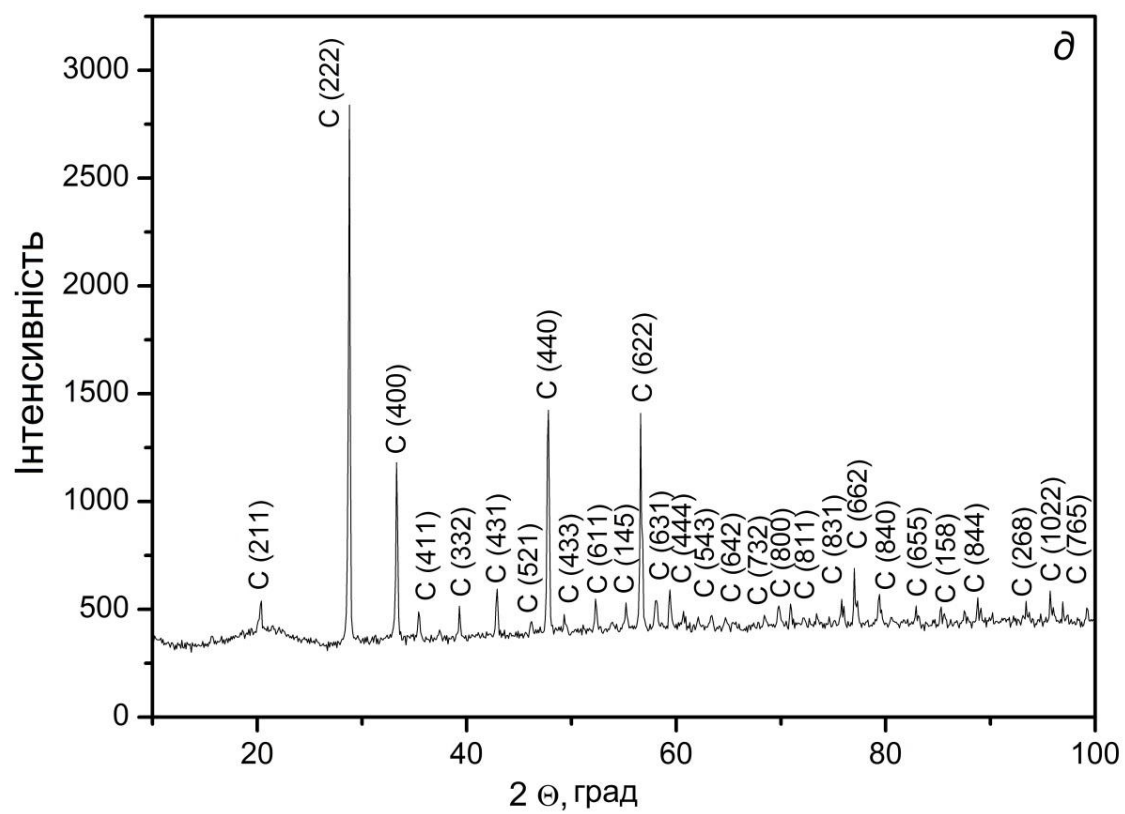
Py – упорядкована фаза $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ типу пірохлору.

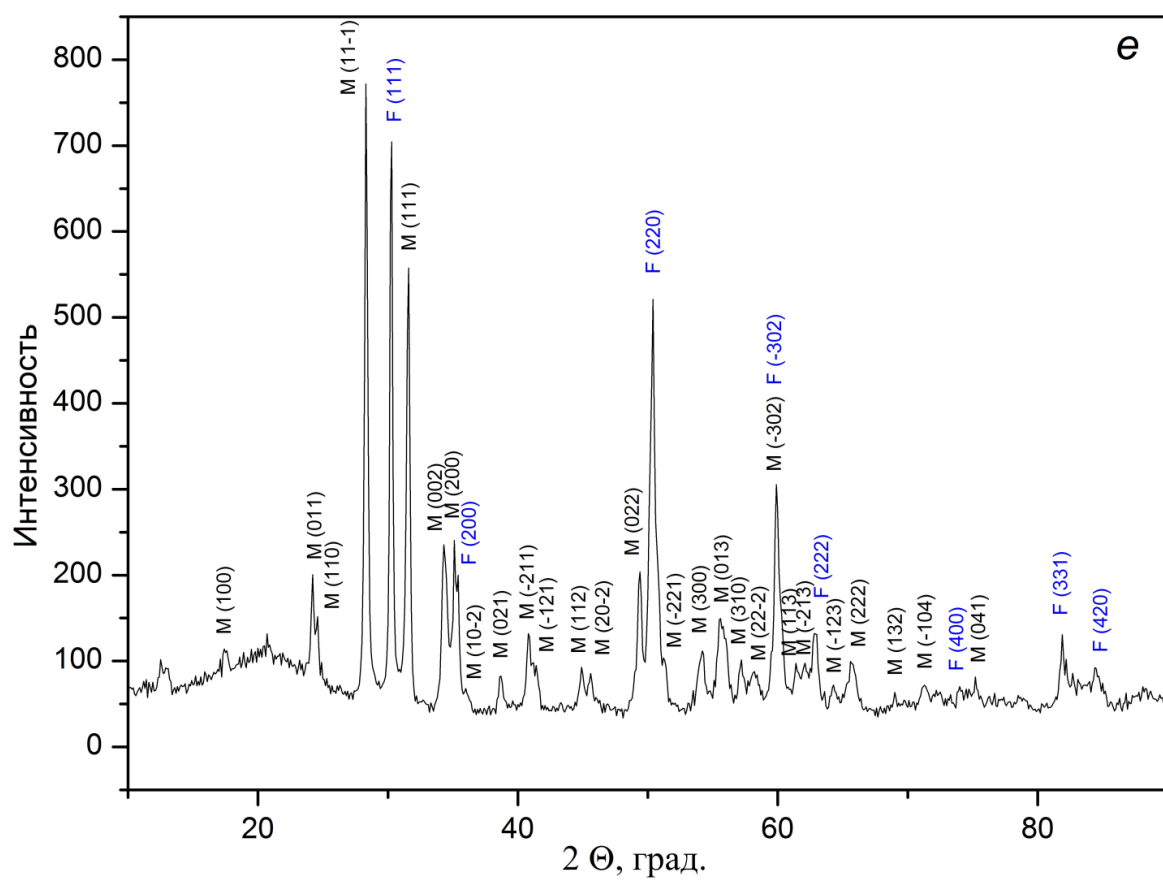
Інші умовні позначки: осн. – фаза, що складає основу, сл. – сліди фази, \uparrow – вміст фази збільшується, \downarrow – кількість фази зменшується.)











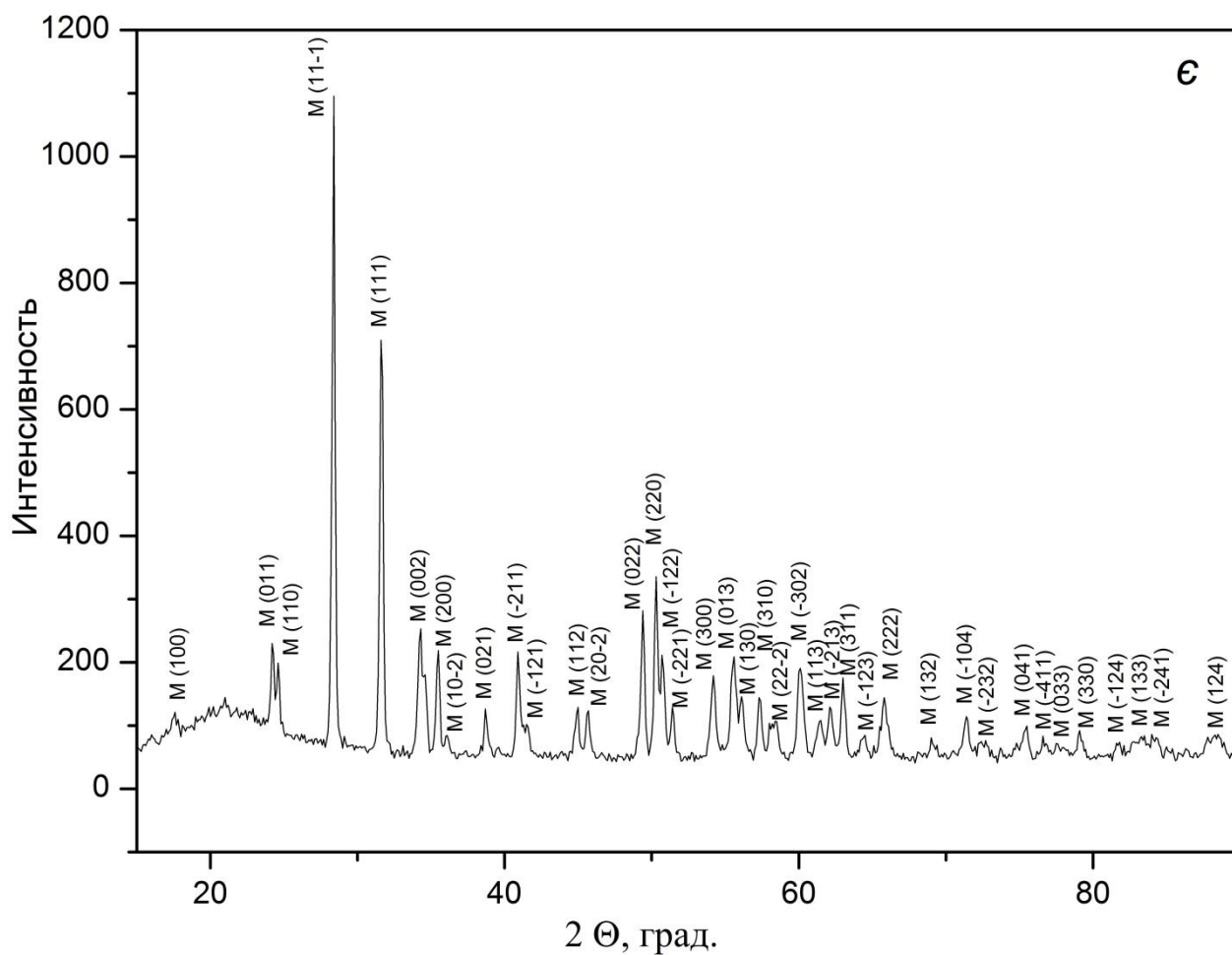


Рис. 3.2.2. Дифрактограми зразків потрійної системи $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ після термічної обробки при 1100°C :

- а) 65 мол. % ZrO_2 - 2 мол. % CeO_2 - 33 мол. % Eu_2O_3 (Py);
- б) 13.5 мол. % ZrO_2 - 80 мол. % CeO_2 - 6.5 мол. % Eu_2O_3 (F);
- в) 70 мол. % ZrO_2 - 4 мол. % CeO_2 - 26 мол. % Eu_2O_3 (Py+F);
- г) 0.5 мол. % ZrO_2 - 0.5 мол. % CeO_2 - 99 мол. % Eu_2O_3 , (C + B);
- д) 2.5 мол. % ZrO_2 - 1.5 мол. % CeO_2 - 96 мол. % Eu_2O_3 , (C);
- е) 90 мол. % ZrO_2 - 1.5 мол. % CeO_2 - 8.5 мол. % Eu_2O_3 (T*+F);
- є) 100 мол. % ZrO_2 (M);

3.3 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500°C

В цьому розділі буде досліджена переріз система $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500°C . Будова обмежуючих подвійних систем завжди визначає характер фазових рівноваг в системі. В даній системі утворюються поля твердих розчинів на основі моноклінної (В), тетрагональної (Т), кубічної (С) модифікацій Eu_2O_3 та кубічної (F) із структурою типу флюориту модифікацій ZrO_2 . Існує також доля F-модифікації типу флюориту CeO_2 та фази типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py).

За результатами отриманими при Інституті Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ за керівництвом О.Р. Андрієвської побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1500°C (рис. 3.3.1).

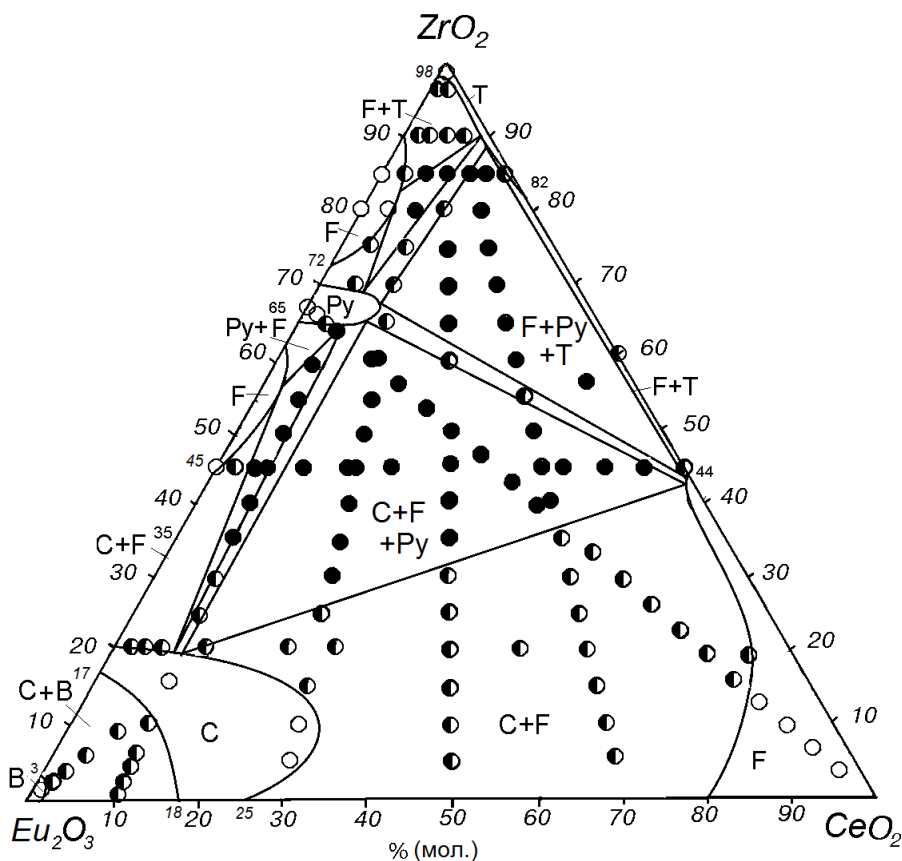


Рисунок 3.3.1 - Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С (○ - однофазні, ◐ - двофазні, ● – трифазні зразки)

Хімічний і фазовий склад зразків, а також параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при заданій температурі, приведені в таблиці 3.3.1.

Таблиця 3.3.1 - Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °С

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм ($a \pm 0.0002$)
ZrO ₂	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	
1	2	3	4
Переріз ZrO_2 - (50 мол. % CeO_2 - 50 мол. % Eu_2O_3)			
5	47.5	47.	<F-CeO ₂ > ($a = 0.5432$) + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0864$)
		5	
10	45	45	<F-CeO ₂ > ($a = 0.5397$) + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0794$)
15	42.5	42.	<F-CeO ₂ > ($a = 0.5409$) + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0827$)
		5	
20	40	40	<F-CeO ₂ > ($a = 0.5392$) + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0807$)
25	37.5	37.	<F-CeO ₂ > ($a = 0.5411$) + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0827$)
		5	
30	35	35	<F-CeO ₂ > ($a = 0.5370$) + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0743$)
35	32.5	32.5	<F-CeO ₂ > ($a = 0.5350$) + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0805$) + Py
			сл.
40	30	30	<F-CeO ₂ > + <C-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1.0894$) + Py
45	27.5	27.	<F-CeO ₂ > + <C-Eu ₂ O ₃ > + Py
		5	
50	25	25	<F-CeO ₂ > + <C-Eu ₂ O ₃ > + Py
55	22.5	22.	<F-CeO ₂ > + Py + <C-Eu ₂ O ₃ > сл.
		5	
60	20	20	<F-CeO ₂ > + Py

65	17.5	17.	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{сл.}$
		5	
70	15	15	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \text{осн.} + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{сл.}$
75	12.5	12.	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \text{осн.} + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{сл.}$
		5	
80	10	10	$\text{Py осн.} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow$
85	7.5	7.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \text{осн.} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow + \text{Py}$
90	5	5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} \uparrow$
95	2.5	2.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} \uparrow \uparrow$
96	2	2	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} \uparrow \uparrow$
97	1.5	1.5	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
98	1	1	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \text{осн.} + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \downarrow$
99	0.5	0.5	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$

Продовження таблиці 3.3.1

1	2	3	4
Переріз CeO_2 - (67 мол. % ZrO_2 – 33 мол. % Eu_2O_3)			
66	1	33	$\text{Py} (\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$
65	2	33	$\text{Py} + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
64	3	33	$\text{Py} + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
64	4	32	$\text{Py} + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
63	5	32	$\text{Py} + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{сл.}$
60	10	30	$\text{Py} + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{сл.}$
57	15	28	$\text{Py} + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
53	20	27	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
47	30	23	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
44	35	21	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
40	40	20	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
37	45	18	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5319) + \text{Py} + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
34	50	16	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5322) + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
30	55	15	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5336) + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$

26	60	14	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5356) + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
23	65	12	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5368) + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
20	70	10	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5369) + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
17	75	8	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5374) + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
13.	80	6.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5374)$
5			
10	85	5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5386)$
7	90	3	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5390)$
3	95	2	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle (a = 0.5397)$
Переріз ZrO_2 - (30 мол. % CeO_2 - 70 мол. % Eu_2O_3)			
5	29	66	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. ($a = 1.0849$)
10	27	63	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. ($a = 1.0819$)
15	25.5	59.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. ($a = 1.0802$) + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
		5	
25	22	53	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle (a = 1.0737) + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
30	21	49	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow (a = 1.0738) + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow + \text{Py сл.}$

Продовження таблиці 3.3.1

1	2	3	4
40	18	42	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow (a = 1.0672) + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py сл.}$
45	16.5	38.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow (a = 1.0657) + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py сл.}$
		5	
50	15	35	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow (a = 1.0621) + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py}$
55	13.5	31.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow (a = 1.0580) + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle \uparrow \uparrow + \text{Py}$
		5	
65	10	25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} \uparrow$
70	9	21	$\text{Py} \uparrow \uparrow + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$
75	8.5	16.	$\text{Py осн.} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$
		5	
80	6	14	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$

85	5.5	9.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \text{Py}$ сл.
90	3	7	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$
Переріз ZrO_2 - (70 мол. % CeO_2 - 30 мол. % Eu_2O_3)			
5	66	29	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
10	63	27	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
15	59.5	25. 5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
25	53	22	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
30	49	21	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
40	42	18	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. + Py
45	38.5	16. 5	Py осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
50	35	15	Py осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.
55	31.5	13. 5	Py осн. + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
65	25	10	Py + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$ сл.
70	21	9	Py + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$ сл.
75	16.5	8.5	Py + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$ сл.
80	14	6	Py + $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$ сл.
85	9.5	5.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow + \text{Py}$
90	7	3	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \downarrow + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow \uparrow$
Переріз ZrO_2 - (10 мол. % CeO_2 - 90 мол. % Eu_2O_3)			
2	10	88	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ ($a = 1.0847$) + $\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
3	10	87	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. ($a = 1.0844$) + $\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$

1	2	3	4
4	9.5	86. 5	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. ($a = 1.0847$) + $\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
5	9.5	85. 5	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. ($a = 1.0829$) + $\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
10	9.5	80.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. ($a = 1.0831$) + $\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл.↓

		5	
15	9	76	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle (a = 1.0806)$
25	8.5	66.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle (a = 1.0786) + \text{Py}$
		5	
30	8	62	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle (a = 1.0763) + \text{Py}\uparrow$
35	8	57	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow (a = 1.0812) + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \uparrow + \text{Py}$
40	7	53	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py}$
45	6.5	48.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл. } \downarrow \downarrow + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py}$
		5	
50	6	44	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл. } \downarrow \downarrow + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py}$
55	5.5	39.	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл. } \downarrow \downarrow + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py}$
		5	
60	5	35	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ сл. } \downarrow \downarrow + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py}$
70	4	26	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py}$
75	3	22	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \text{Py}$
80	2.5	17.	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
		5	
85	1.5	13.	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \text{ осн. } + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$
		5	
90	1.5	8.5	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
Переріз Eu_2O_3 - (60 мол. % ZrO_2 - 40 мол. % CeO_2)			
60	40	0	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**} + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
57	38	5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py} + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$
53.	36.5	10	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \text{Py}$
5			
39.	25.5	35	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
5			
36	24	40	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py}$
9.5	5.5	85	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
6	4	90	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
3	2	95	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
2.5	1.5	96	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$

2	1	97	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
1.5	0.5	98	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle \downarrow$
0.5	0.5	99	$\langle \text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. $\downarrow\downarrow$

Продовження таблиці 3.3.1

1	2	3	4
Ізоконцентрата 20 мол. % ZrO_2			
20	1	79	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
20	2	78	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
20	3	77	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ осн. + $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
20	4	76	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$
20	10	70	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	20	60	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	25	55	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	30	50	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$ осн.
20	35	45	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	45	35	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	55	25	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	65	15	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	75	5	$\langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
20	80	0	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$
Ізоконцентрата 45 мол. % ZrO_2			
45	1	54	-
45	2	53	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
45	3	62	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
45	4	51	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$
45	5	50	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle + \text{Py сл.}$
45	20	35	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. + Py сл.
45	45	10	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. + Py сл.
45	50	5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Eu}_2\text{O}_3 \rangle$ сл. + Py сл.

45	55	0	$\langle F-ZrO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle^*$
Ізоконцентрата 85 мол. % ZrO_2			
85	0	15	$\langle F-ZrO_2 \rangle$
85	11	4	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle^* + Py$ сл.
85	12	3	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle^* + Py$ сл.

Продовження таблиці 3.3.1

1	2	3	4
85	13	2	$\langle F-CeO_2 \rangle \downarrow + \langle T-ZrO_2 \rangle^{**} \uparrow + Py$ сл. \downarrow
85	14	1	$\langle F-CeO_2 \rangle \downarrow \downarrow + \langle T-ZrO_2 \rangle^{**}$ осн. \uparrow
85	15	0	$\langle T-ZrO_2 \rangle^{**}$

* При заданих умовах ($T=1500$ °С, 150 год., на повітрі) тетрагональна модифікація $T-ZrO_2$ не загартується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації $M-ZrO_2$;

** Спостерігали часткову стабілізацію $T-ZrO_2$.

Умовні позначення фаз:

$\langle T \rangle$ – тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 ;

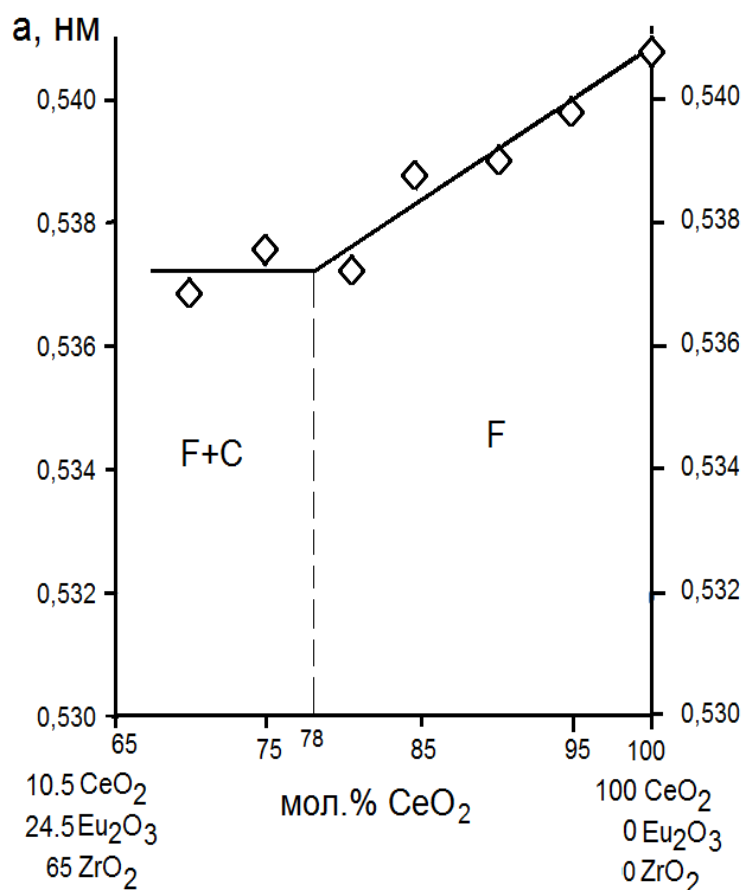
$\langle B \rangle$ – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Eu_2O_3 ;

$\langle C \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації Eu_2O_3 ;

$\langle F \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO_2 ;

Py – упорядкована фаза $Eu_2Zr_2O_7$ типу пірохлору.

Інші умовні позначки: осн. – фаза, що складає основу, сл. – сліди фази, \uparrow – вміст фази збільшується, \downarrow – кількість фази зменшується.



З метою знаходження положення границь фазових полів разом з даними відносно фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних

комірок твердих розчинів (рис. 3.3.1-3.3.4).

Рисунок 3.3.1. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F-CeO₂, \diamond) за перерізом CeO₂ - (67 мол. % ZrO₂ - 33 мол. % Eu₂O₃) у системі ZrO₂-CeO₂- Eu₂O₃ після випалу зразків при 1500 °C

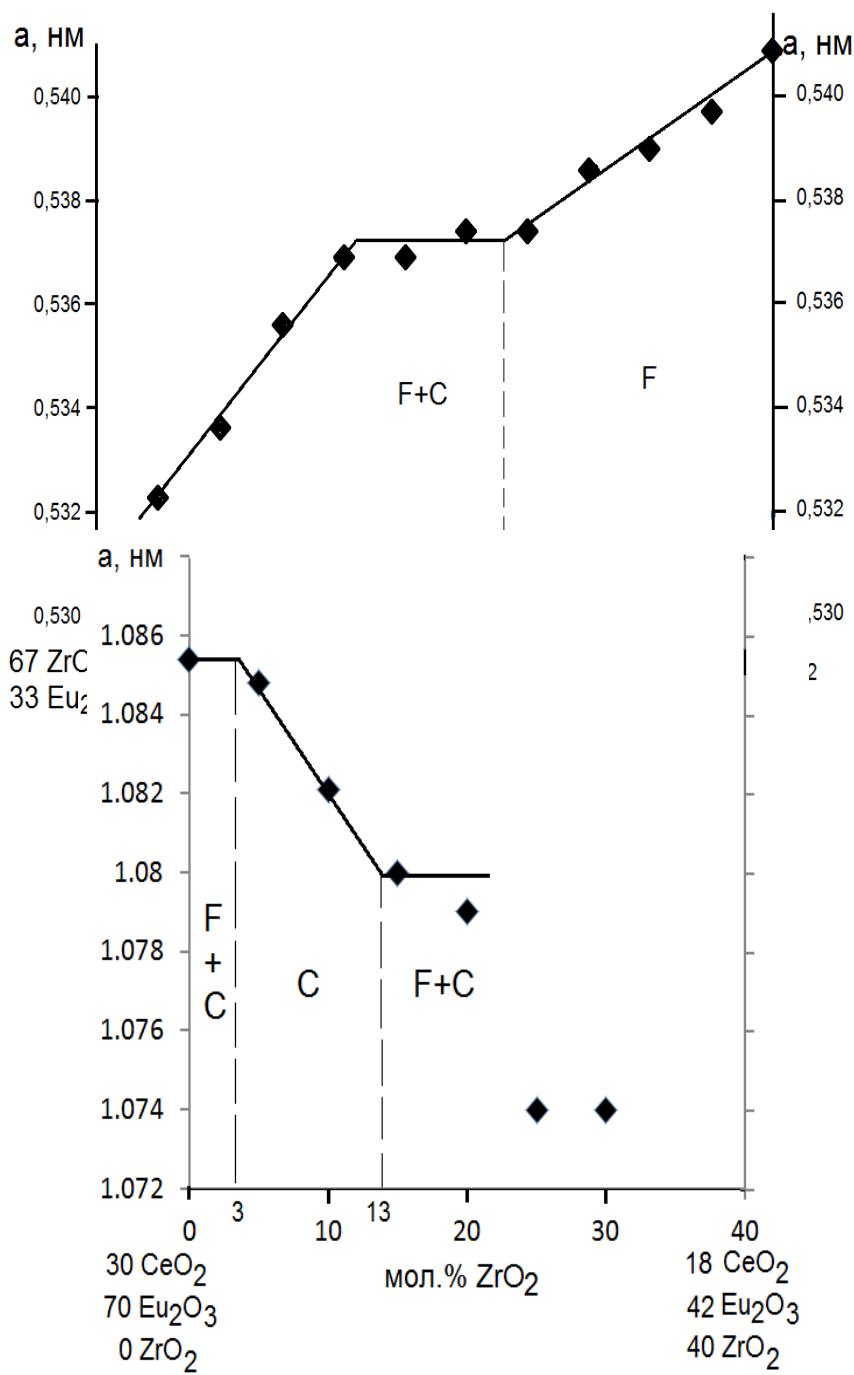


Рисунок 3.3.2 -
Концентраційні
залежності параметрів
елементарних комірок
твердих розчинів типу
флюориту (F-CeO₂, \diamond) за
перерізом CeO₂ - (67 мол.
% ZrO₂ - 33 мол. % Eu₂O₃)
у системі ZrO₂-CeO₂-
Eu₂O₃ після випалу зразків
при 1500 °C

Рисунок 3.3.3 - Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів на основі С типу оксидів РЗЕ (С-Eu₂O₃, ♦) за перерізом ZrO₂ - (30 мол. % CeO₂ - 70 мол. % Eu₂O₃) у системі ZrO₂-CeO₂-Eu₂O₃ після випалу зразків при 1500 °С

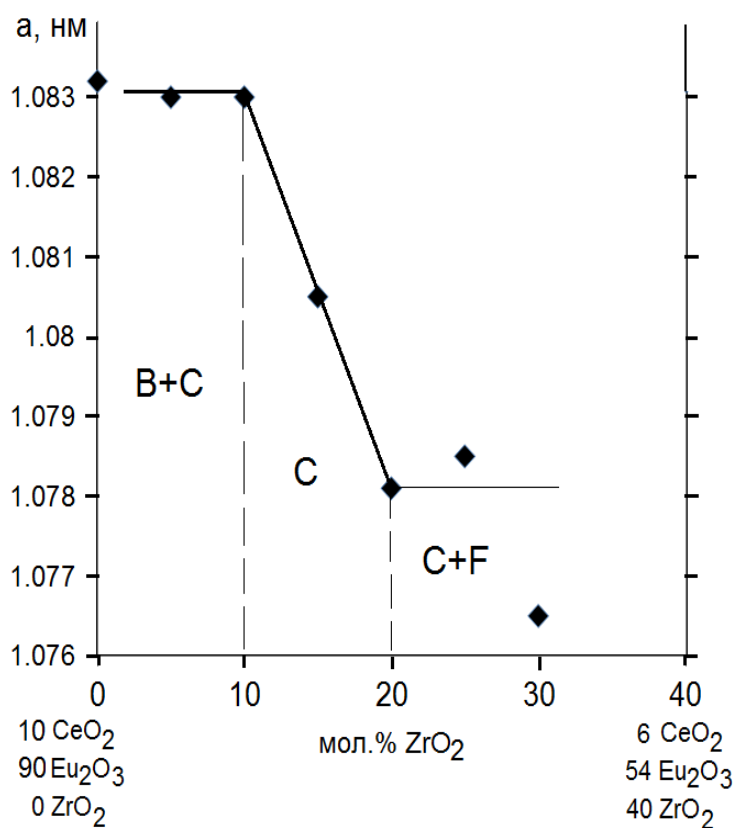


Рисунок 3.3.4 -
Концентраційні залежності
параметрів елементарних
комірок твердих розчинів на
основі С типу оксидів РЗЕ (С-
Eu₂O₃, ♦) за перерізом ZrO₂ -
(10 мол. % CeO₂ - 90 мол. %
Eu₂O₃) у системі ZrO₂-CeO₂-
Eu₂O₃ після випалу зразків при

1500 °С

Використовуючи дані РФА, а також значення параметрів елементарної комірки фази пірохлору були визначені координати фігуративних точок фази пірохлору у вершинах трикутників трифазних областей (Py+T+F-CeO₂), (Py+T+F-ZrO₂), (Py+C+F-ZrO₂) і (Py+C+F-CeO₂) (табл. 3.3.2).

Таблиця 3.3.2 - Координати вершин конодних трикутників у системі ZrO₂-CeO₂-Eu₂O₃ після випалу зразків при 1500 °С

Фазова область	Координати вершин трифазних областей, мол. %									
	Т		Py		F-CeO ₂		F-ZrO ₂		С	
	Zr O ₂	С eO ₂	Zr O ₂	Ce O ₂	Zr O ₂	Ce O ₂	Zr O ₂	Ce O ₂	Zr O ₂	С eO ₂

Py+T+F- CeO ₂	88	10	67	7	43	56	-	-	-	-
Py+T+F- ZrO ₂	90	8	68	5	-	-	83	3	-	-
Py+C+F- ZrO ₂	-	-	65	5	-	-	57	2	19	6
Py+C+F- CeO ₂	-	-	66	10	42	56	-	-	19	8

В ізотермічному перерізі за 1500 °С знайдено 7 областей твердих розчинів на основі Т- і F-модифікацій ZrO₂, F-CeO₂, С- і В-Eu₂O₃, а також проміжної фази цирконату європію Eu₂Zr₂O₇ (пірохлору). В системі при температурі дослідження фазові рівноваги описують твердофазні процеси.

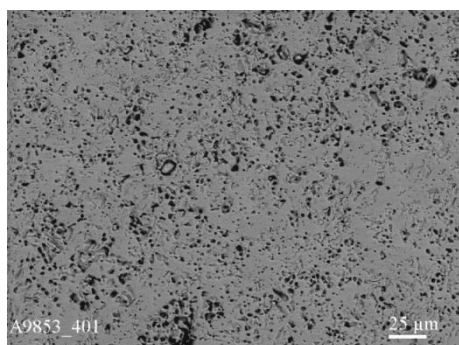
В області з високим вмістом ZrO₂ утворюються тверді розчини на основі Т-ZrO₂, також змінюються границі областей гомогенності фаз на основі Ру і F за вмістом ZrO₂ і CeO₂. Розчинність Eu₂O₃ в Т-ZrO₂ складає ~ 1 мол. % і це підтверджено даними РФА. В потрібній системі CeO₂ та Eu₂O₃ розчиняються в Т-ZrO₂ в тій же кількості, як і в подвійних системах ZrO₂-Eu₂O₃ і ZrO₂-CeO₂. На дифрактограмах присутні лінії, характерні для М-ZrO₂. Стабілізовану модифікацію Т-ZrO₂ маємо у двофазних і трифазних зразках за перерізом ZrO₂ - (70 мол. % CeO₂ - 30 мол. % Eu₂O₃).

Дослідження виявили слід фазових переходів полісинтетичного двійникування. Структура твердого розчину в основі якого лежать Т* модифікації ZrO₂ для випаленого зразка зі складом 99 мол. % ZrO₂—0.5 мол. % CeO₂—0.5 мол. % Eu₂O₃ виявляється у вигляді гладких ділянок поверхні.

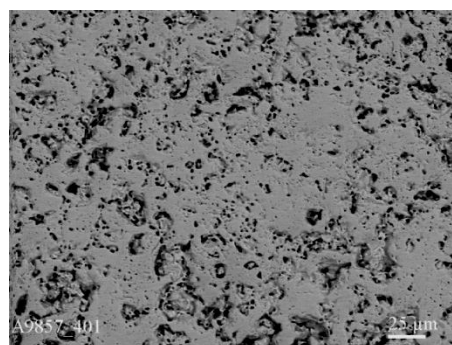
Твердий розчин на основі цирконату європію при 1500 °С утворює тверді розчини заміщення з фазами подвійних систем та перебуває в

рівновазі з усіма фазами, що існують в системі $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, за винятком моноклінної $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$. Поле твердих розчинів на основі фази типу Ру спрямовано в напрямку обмежуючої бінарної системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.

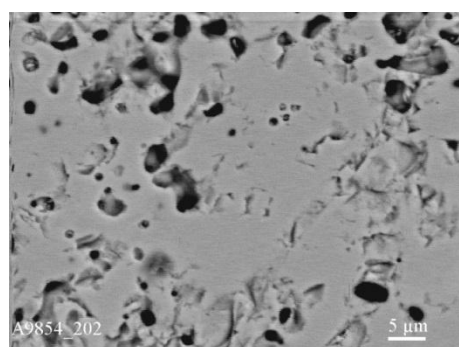
Найбільша розчинність оксиду церію в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ досягає 7 мол. % CeO_2 (табл. 3.3.2) вздовж ізоконцентрати 67 мол. % ZrO_2 , тому що розмір іона Ce^{4+} ($r=0.090$ нм) проміжний серед іонів Eu^{3+} ($r=0.0985$ нм) і Zr^{4+} ($r=0.079$ нм). Зразок з вмістом 66 мол. % ZrO_2 -1 мол. % CeO_2 -33 мол. % Eu_2O_3 однофазний, всі елементи (Zr,Ce,Eu) розподілені однорідно на поверхні послідження і свідчить про утворення твердого розчину на основі впорядкованої фази пірохлору (табл. 3.3.1).



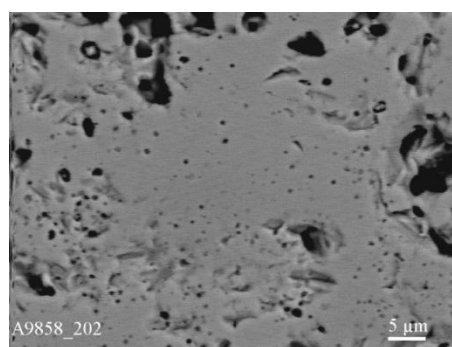
а



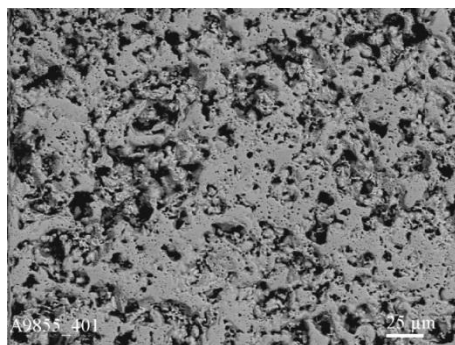
д



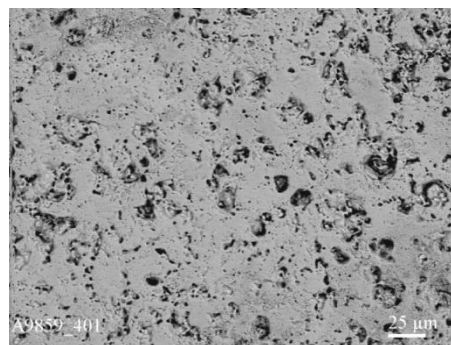
б



е



В



Є

Рисунок 3.3.5 – Мікроструктура зразків системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ за перерізом $\text{ZrO}_2\text{--}(50 \text{ мол. \% CeO}_2\text{--}50 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3)$ після випалу зразків при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Зі зменшенням вмісту оксиду цирконію в зразках виявляються дві структурні складові. Згідно з даними РФА, темна фаза містить тільки цирконій і відповідно може бути фазою F-ZrO_2 , а сіра фаза насичена європієм та цирконієм. За цими даними цю фазу можна ідентифікувати як фазу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). З подальшим збільшенням вмісту ZrO_2 кількість фази типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py) зростає. З результатів для вищевказаних складів характерна наявність ізотропної фази двох видів: основою є ізотропна фаза (Py), а вміст фази (F) значно менше. Структура в зразках спостерігається у вигляді дірчатих і гладких сірих ділянок поверхонь, де сіра гладка фаза належить $\langle\text{F-ZrO}_2\rangle$, а сіра порувата з дірчатою структурою – фаза пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py).

Границі області гомогенності фази $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в рівновазі з T-ZrO_2 і $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ мають помітну протяжність вздовж сторони $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ концентраційного трикутника. Деякі зразки, що містять $> 80 \text{ мол. \% ZrO}_2$

свідчить про те, що тут відбувається кристалізація як для двофазних і, згідно з даними РФА, відповідають на діаграмі стану двофазній області ($\text{Py} + \text{T}$). Ця фаза містить тільки Zr і відповідає твердому розчину на основі T-ZrO_2 . Ця фаза збагачена європієм і цирконієм. Фаза цирконію являє собою твердий розчин на основі пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py), що підтверджено даними РФА (табл. 3.3.1). Із збільшенням вмісту оксиду цирконію кількість T - фази зростає.

Головною особливістю ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ це наявність трьох областей твердих розчинів на основі кубічної модифікації $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)$ з структурою типу флюориту. Границі областей гомогенності F-ZrO_2 проходять від відповідних координат в обмежуючій подвійній системі $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (72-90 мол. % ZrO_2 і 45-63 мол. % ZrO_2). В твердих розчинах на основі F-ZrO_2 концентраційні границі областей гомогенності вигнуті в напрямку до протилежної сторони концентраційного трикутника обмежуючої бінарної системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Найбільшу протяжність області гомогенності має твердий розчин на основі F-CeO_2 .

Границя області гомогенності F -фази увігнута в напрямку до вершини CeO_2 і проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ і складає 78 мол. % CeO_2 .

F - фаза є в двофазних ($\text{C} + \text{F}$), ($\text{Py} + \text{F}$), ($\text{T} + \text{F}$) і трифазних ($\text{Py} + \text{F} + \text{T}$), ($\text{Py} + \text{C} + \text{F}$) областях.

При низькому вмісті ZrO_2 в підсистемі виявлено області гомогенності твердих розчинів на основі F-CeO_2 , $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$, $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$, F-ZrO_2 і фази $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py).

Границя області гомогенності С-модифікації Eu_2O_3 вигнута в напрямку сторони концентраційного трикутника обмежуючої бінарної системи ZrO_2 - CeO_2 до вершини CeO_2 і проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах CeO_2 - Eu_2O_3 (18-25 мол. % CeO_2) і ZrO_2 - Eu_2O_3 (17-20 мол. % ZrO_2). Протяжність С-фази визначають однофазні склади зразків, що містять 15 мол. % ZrO_2 -9 мол. % CeO_2 -76 мол. % Eu_2O_3 за перерізом ZrO_2 - (10 мол. % CeO_2 - 90 мол. % Eu_2O_3), 5 мол. % ZrO_2 -29 мол. % CeO_2 -66 мол. % Eu_2O_3 , 10 мол. % ZrO_2 -27 мол. % CeO_2 -63 мол. % Eu_2O_3 за перерізом ZrO_2 - (30 мол. % CeO_2 - 70 мол. % Eu_2O_3). Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки С фази представлені на рис. 3.3.3-3.3.4.

Ізотермічний переріз системи ZrO_2 - CeO_2 - Eu_2O_3 при 1500 °С складається з 7 однофазних (по одній В- Eu_2O_3 , С- Eu_2O_3 , F- CeO_2 , Py, Т- ZrO_2 , дві F- ZrO_2) 10 двофазних (С- Eu_2O_3 + В- Eu_2O_3 , С- Eu_2O_3 + F- CeO_2 , С- Eu_2O_3 + F- ZrO_2 , дві Py + F- ZrO_2 , F- ZrO_2 + Т- ZrO_2 , Py + Т- ZrO_2 , Py + С- Eu_2O_3 , Py + F- CeO_2 , Т- ZrO_2 + F- CeO_2) і 4 трифазних (С- Eu_2O_3 + F- CeO_2 +Py, С- Eu_2O_3 + F- ZrO_2 +Py, Py + F- ZrO_2 + Т- ZrO_2 , Py + F- CeO_2 + Т- ZrO_2) областей.

4 ІННОВАЦІЙНА СКЛАДОВА

Наразі в усьому світі безпечне виробництво електричної енергії економічним і екологічним є найбільш глобальним та значимим завданням, яке стоїть перед науковцями всіх країн. На сьогодні більшість методів виробництва електроенергії спричиняє серйозні екологічні проблеми які пов'язані з процесами згорання палива в парогенераторах і двигунах внутрішнього згорання, продукти яких вивільняється в навколишнє середовище. Це є однією з найбільших потенційних загроз нашого століття – можливості утворення парникового ефекту, який призведе до глобального потепління на нашій планеті.

На основі оксиду церію можливо створити матеріали, які будуть леговані оксидами РЗЕ, є перспективні з точки зору екології, оскільки можуть використовуватися в процесах окислення органічних домішок стічних вод, нейтралізації різних промислових викидів, а також в якості каталізаторів для видалення сажі із газів дизельних двигунів. Такі матеріали здатні мати високу селективність, а також термічною стійкістю, що дозволить їх використовувати у високотемпературних процесах. Зараз особлива увага приділяється гетерогенним оксидним каталізаторам на основі оксиду церію легованого оксидами РЗЕ, тому що тверді розчини на основі CeO_2 характеризуються високою іонною провідністю, при температурах нижче 800°C , що в 4 – 5 разів перевищує провідність $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, володіли б високою каталітичною активністю парціального окислення метану, низькою енергією активації загальної провідності. Ці переваги електролітів і анодів та основі CeO_2 робить їх використання перспективним в якості твердооксидних елементів, так і в інших електрохімічних пристроях — електролізерах та

датчиках. Зниження температури до 600 – 800 °С збільшить строк використання даних пристроїв, дозволить в перспективі використовувати дешевші матеріали електродів та струмопроводів. Це значно здешевить пристрої. Єдині недоліки відомих твердих розчинів на основі CeO_2 — низька механічна міцність і недостатньо широка електролітична область. Такі недоліки можливо усунути, використовуючи легування CeO_2 оксидами РЗЕ. Недавні дослідження показали, що властивості кераміки на основі багатокомпонентних систем перевищують властивості двокомпонентної кераміки в декілька разів. Така корисна комбінація властивостей є можливою в одному керамічному матеріалі багатокомпонентної системи в $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ дозволяє досягнути високої іонної провідності твердих розчинів типу флюориту F (наприклад $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{1.9}$), стабільної валентності іону цирконію, а також високого корозійного опору F-твердих розчинів.

В цій роботі проаналізовано дані, які отримано на базі Інституту Проблем Матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАНУ й встановлено, що в подвійній системі на основі оксидів церію та європію утворюється область гомогенності твердих розчинів на основі фази типу флюориту, які є стабільними в широкому концентраційному і температурному інтервалі. Це дає можливість припустити, що матеріали на основі визначених складів будуть стабільними в процесі виготовлення та експлуатації нових матеріалів.

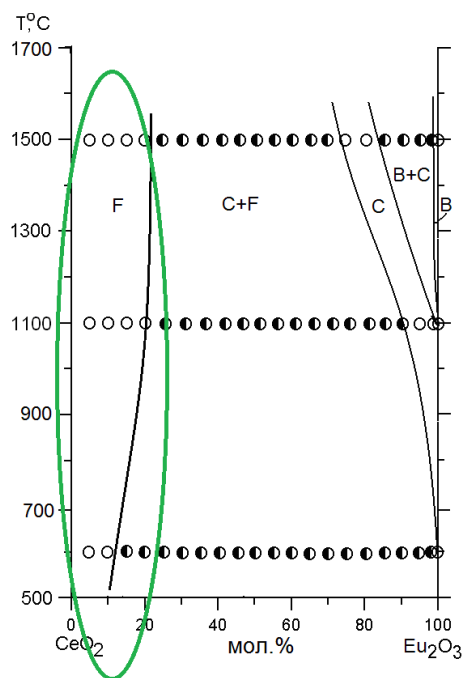


Рис. 4.1 - Перспективні склади для отримання нових керамічних матеріалів.

В зазначеній вище області головної уваги спостерігається утворення області гомогенності твердих розчинів на основі фази типу флюориту, що зі зниженням температури залишається практично сталим. Особливо цікавим є те, що зі зниженням температури спостерігаються незначні зміни в будові ізотермічного перерізу дослідженої системи. Це означає, що матеріали на основі таких гетерогенних складів теж будуть стабільними в процесі виробництва та експлуатації.

Практичне застосування вимагає одержати керамічні композити, що характеризувались би міцністю і зносостійкістю, максимальною щільністю і поруватістю, а також високою іонною провідністю. Такі функціональні характеристики кераміки можливо отримати при одержанні кераміки в нанорозмірному стані. При зменшенні розмірів до кількох одиниць або десятків нанометрів, більшість оксидних частинок приймають структуру, яка для них не є характерною, в мікроскопічному стані.

При переході оксиду церію до нанокристалічного стану параметр кристалічної ґратки зростає. Одночасно з цим міняється оксидна нестехіометрія CeO_{2-x} і це призводить до вагомій зміни властивостей.

Взагалі основним аспектом для твердих матеріалів є збільшення його багатофункціональності, де кожен з параметрів необхідно привести до необхідного, для його функціонування при заданих умовах, рівня. Це дозволяє мати великі економічні переваги при виробництві, збереження енергії, що є шляхом до більш чистого довкілля та безперечно до покращення рівня життя. Це буде можливо досягти завдяки комплексному дослідженню керамічних матеріалів, куди входить дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем на основі оксидів ZrO_2 , CeO_2 та Ln_2O_3 , дослідження структури твердих розчинів, рівноважних і метастабільних фаз в системах, і які існують в нанорозмірному стані.

Отже, що дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних оксидних системах легованих РЗЕ важливе для створення нових класів матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою методу рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги у подвійній $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (600-1500 °C) та потрійній $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (1100- 1500 °C) системах у всьому інтервалі концентрацій.
2. Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1100 та 1500 °C. Показано, що фазові рівноваги в системі при температурі дослідження описують твердофазні процеси. Нові фази не виявлені. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем.

3. Встановлено, що в системі $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1500°C існують області твердих розчинів на основі тетрагональної (Т) і кубічної (F) із структурою типу флюориту модифікацій ZrO_2 , моноклінної (В) і кубічної (С) модифікацій Eu_2O_3 , кубічної модифікації типу флюориту (F) CeO_2 та упорядкованої фази типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). При 1100°C знайдено п'ять областей твердих розчинів на основі Т-, М- і F-модифікацій ZrO_2 , F- CeO_2 , С- і В- Eu_2O_3 , а також проміжної фази цирконату європію типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). Ці данні підтверджено дифрактограмами зразків потрібної системи $\text{ZrO}_2\text{ - CeO}_2\text{ - Eu}_2\text{O}_3$ після термічної обробки при 1100°C та 1500°C .

4. Показано, що в системі $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500°C утворюються три типи твердих розчинів: кубічної структури на основі флюориту F- CeO_2 та С- Eu_2O_3 , а також моноклінної модифікації В- Eu_2O_3 , які розділені двофазними полями (F + С) та (С + В). При зниженні температури до 600°C кількість фазових полів зменшується за рахунок того, що моноклінна В модифікація Eu_2O_3 існує до температури 1000°C і далі залишаються лише F- CeO_2 та С- Eu_2O_3 , які однаково можуть бути основними фазами в у зразку, в залежності від концентрації оксидів. Проведено мікроструктурний аналіз зразків, що підтвердив дані РФА.

5. Встановлено, що в системі $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1100°C та 1500°C існує з 7 однофазних (по одній В- Eu_2O_3 , С- Eu_2O_3 , F- CeO_2 , Py, Т- ZrO_2 , дві F- ZrO_2) 10 двофазних (С- Eu_2O_3 + В- Eu_2O_3 , С- Eu_2O_3 + F- CeO_2 , С- Eu_2O_3 + F- ZrO_2 , дві Py + F- ZrO_2 , F- ZrO_2 + Т- ZrO_2 , Py + Т- ZrO_2 , Py + С- Eu_2O_3 , Py + F- CeO_2 , Т- ZrO_2 + F- CeO_2) і 4 трифазних (С- Eu_2O_3 + F- CeO_2 +Py, С- Eu_2O_3 + F- ZrO_2 +Py, Py + F- ZrO_2 + Т- ZrO_2 , Py + F- CeO_2 + Т- ZrO_2) областей. Ці данні отримані та вивчені методами мікроструктурного аналізу та рентгенофазового аналізу.

6.Результати досліджень можуть бути використані для вибору оптимальних добавок при розробці нового класу матеріалів, що є перспективні в екологічному плані, оскільки можуть використовуватися в процесах нейтралізації різних промислових викидів, окислення органічних домішок стічних вод, а також в якості каталізаторів для видалення сажі із газів дизельних двигунів, що характеризуються високою селективністю та термічною стійкістю. Ми можемо їх отримати на базі керамічних композитів, які характеризуються великою щільністю чи поруватістю, зносостійкістю, високою іонною провідністю, міцністю, для чого підходять тверді розчини типу F в системі $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ з високою іонною провідністю та F-тверді розчини в системі $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ зі стабільною валентністю іону цирконію і високим корозійним опір.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Stevens R. Introduction to zirconia // Magnesium Electron Publication. - 1986.- №113. - 51 p.
2. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. - 2000. - Vol. 83, №3. - P. 461-487.
3. Raghavan S., Wang H., Porter W. D., Dinwiddie R. B. and Mayo M.J. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides // Acta mater. – 2001. – Vol. 49. - P. 169–179.
4. Zhu D. and Miller R. Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings // Int. J. Applied Ceramic Technology. – 2004. – Vol. 1, No. 1. – P. 86-94.
5. Evans A.G. et al. Mechanizms controlling the durability of thermal barrier coatings.// Progress in Materials Science. - 2001.- Vol. 46. - P. 505-553.
6. Vassen R., Stoever D. Conventional and new materials for thermal barrier coatings // functional gradient materials and surface layers prepared by fine particles technology / ed. M.-I. Baraton, I. Uvarova / NATO-ASI Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.- 2001. - Vol. 16. - P. 199-218.
7. Maguire E., Gharbage B., Marques F.M.B., Labrincha J.A. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs // Solid State Ionics. - 2000. - Vol. 127. - P. 329-335.
8. Ozawa M., Effect of aging temperature on CeO₂ formation in homogeneous precipitation // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 4035-4036.
9. Singh J., Wolfe D.E., Miller R.A., Eldridge J.I., Dong-Ming ZHU, Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings

- hemispherical reflectance by EB-PVD // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 1975-1985.
10. Kharton V.V., Figueiredo F.M., Navarro L., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Viskup A.P., Garneiro A., Marques F.M.B., Frade J.R., Ceria-based materials for solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – P. 1105-1117.
 11. Cao X.Q., Vassen R., Tietz F., Stoever D., New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides // J. Europ. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 26. – P. 247-251.
 12. Sato K., Yugami H., Hashida T., Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics // J. of Materials Science. – 2004. - Vol. 39. – P. 5765-5770.
 13. Ranløv J. Comment on “The characterization of doped CeO₂ electrodes in solid oxide fuel cells” by B.G. Pound, / J. Ranløv, F. W. Poulsen, M. Mogensen // Solid State Ionics – 1993. – Vol. 61. - P. 277-279.
 14. Chavan S.V. Phase relations and lattice thermal expansion studies in the Ce_{0.50}RE_{0.50}O_{1.75} (RE = rare-earths) / S.V. Chavan, A.K. Tyagi // Materials Science and Engineering: A – 2005 - Vol. 404 – P. 57-63.
 15. Wang Ch., Experimental and computational phase studies of the ZrO₂-based systems for thermal barrier coatings // Ph.D. Thesis, University of Stuttgart, 2006.
 16. Harrison P. G., Kelsall A., and Wood J. V., Chemical Microengineering in Sol–Gel Derived Fluoride and Lanthanide Modified Ceria Materials // J. Sol–Gel Sci. Technol. – 1998. – Vol. 13. – P. 1049-1055.
 17. Bevan D. J. M., Barker W. W., Martin R. L., and Parks T. C. Mixed Oxides of the type MO₂ (Fluorite)-M₂O₃ // In: Proceedings of the Fourth Conference on Rare Earth Research, Phoenix, Ariz., 1964. Edited by L.

- Eyring. Phoenix, AZ, Gordon and Breach, New York, 1965. - Vol. 3. – P. 441.
18. Prabhakaran Sreekumari Anjana Microwave dielectric properties of $(1-x)$ CeO_2 - x RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y}$) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics / Prabhakaran Sreekumari Anjana, Tony Joseph, Mailadil Tomas Sebastian // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. - Vol. 490. – P. 208-213.
 19. Stefano Maschio, Eleonora Aneggi, Alessandro Trovarelli, Valter Sergo. Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions / // Ceramics International. – 2008. - Vol. 34. – P. 1327-1333.
 20. Inaba H. Ceria-based solid electrolytes / Inaba H., Tagawa H. // Solid State Ionics - 1996 – Vol. 83 – P.1-16.
 21. Godikemeiker M. Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes / Godikemeiker M., Sasaki K., and Guackler L.J., // Journal Electrochem. Soc. – 1997 – Vol. 144. - P. 1635-1646.
 22. Hiroshi Yamamura. AC Conductivity for $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore-Type Composition / Hiroshi Yamamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma // Journal of the Ceramic Society of Japan – 2003 – Vol. 111, № 12 - P. 907-911.
 23. Dirstine R.T., Blumenthal R.N., Kuech T.F. Ionic conductivity of calcia, yttria and rare-earth-doped cerium dioxide // Journal Electrochemical Society. – 1979. - Vol. 126, № 2. – P. 264-269.
 24. Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов. Монография. – Киев: изд. Наукова думка, 2010. – 470 с.

25. Traverse J.P. Etude du Polymorphisme des sesquioxydes de terres rares / Traverse J.P.: These. Grenoble, 1971. - 150 p.
26. Balaji P. Phase relations, lattice thermal expansions in $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ systems and stabilization of cubic RE_2O_3 (RE: Eu, Sm) / Balaji P. Mandal, V. Grover, A. K. Tyagi // Materials Science and Engineering A - 2006 – Vol. 430 - P. 120-124.
27. Hiroshi Yamura. Crystal Phase and Electrical Conductivity in the Pyrochlore-Type Composition Systems, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb) / Hiroshi Yamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma, Katsuhiro Nomura // Journal of the Ceramic Society of Japan - 2003 – Vol. 111, №12, P. 902-906.
28. Masaki N., Guillermo N.R.D., Otake H., Nakamura A., Izumiyama Y., Hinatsu Y. ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopic study of the fluorite-type oxide solid solutions, $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ (M = Zr, Ce) ($0 \leq y \leq 1.0$), in: P. Vincenzini, V. Buscaglia, (Eds.) // Proceedings of Mass and Charge Transport in Inorganic Materials: Fundamental to Devices, Techna Srl. - 2000. – P. 1233-1240.
29. Masaki N.M., Otake H., Nakamura A., Guillermo N.R.D., Izumiyama Y., Harada D., Hinatsu Y. ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopic and XRD study on some fluorite-type solid solution systems $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ (M = Zr, Hf, Ce). // Hyperfine Interact. – 2003. – P. 305-308.
30. Hiroshi Yamamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma and Katsuhiro Nomura. Crystal Phase and Electrical Conductivity in the Pyrochlore-Type Composition Systems, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb) // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 2003. – Vol. 111, N 12. - P. 902-906.

31. Rouanet A., Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Intern. Hautes Temp. et Refract. - 1971. - Vol. 8. - P. 161-180.
32. Buljan S.T. Studies of the monoclinic-tetragonal transition in ZrO_2 / S.T. Buljan, H.A. Mc Kinsty, V.S. Stubican // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. - Vol. 59, № 7-8. - P. 351-354.
33. Perez M., Jorba Y., Contribution a l'etude Des Systems Zircon-Oxydes De Terres Rares // Annual Chim. - 1962. - Vol. 7, № 7-8. - P. 479-511.
34. Зоз Е.И., Фомичев Е.Н., Калашник А.А., Елисеева Г.Г. О структуре и свойствах цирконатов и гафнатов РЗЭ // Ж. Неорганической химии. - 1982. - Т. 27, № 1. - С. 95-99.
35. Пальгуев С.Ф. Электропроводность и числа переноса в системе CeO_2 - ZrO_2 / Пальгуев С.Ф., Волченкова З.С. // Ж. Физической химии. – 1960. – Т. 34. – С. 211-213.
36. Леонов А.И. Влияние газовой среды на взаимодействие двуокиси циркония с окислами церия / Леонов А.И., Андреева А.Б., Келер Э.К. // Изв. АН СССР Неорганические материалы. - 1966. - Т. 11. - С. 137-144.
37. Meriani S. Zirconia-ceria ceramics research and development / Meriani S. // Proc. 12th Int. Technical Colloquium on Ceramics Processing. – Rimini. – 1987. - Ceramurgia. – 1987. – Vol. 16. – P. 206.
38. Smith G. Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. - Vol. 59, № 5. - P. 249 - 250.
39. Кипарисов С.С., Беяев Р.А., Беяков А.И., Бондаренко В.В., Выскубов В.П., Козлов В.Г., Кузнецов С.А., Мелихова Л.П. Диаграмма состояния системы Eu_2O_3 - ZrO_2 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1976. - Т. 12, № 9. - С. 1693-1694.

40. Лопато Л.М., Андриевская Е.Р., Шевченко А.В., Редько В.П. Фазовые соотношения в системе ZrO_2 - Eu_2O_3 // Ж. Неорган. химии. – 1997. - Т. 42, № 10. - С. 1736-1739.
41. P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado, C. Pascual. A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO_2 - CeO_2 system in air//1990
42. Longo V., Roitti S. Solid state phase relations in the system CeO_2 — ZrO_2 // Ceram.Internat. — 1971
43. Feng Zhang , Chih-Hao Chen, Jonathan C. Hanson/Phases in Ceria–Zirconia Binary Oxide (1-x) CeO_2 –x ZrO_2 //J. Am. Ceram. Soc. . – 2006. - Vol.89, № 3. - P. 1028–1036.
44. S. Somiya/ Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering: An Overview of Research in Japan// Springer Science & Business Media.- 2012 - P. 494-497.
45. Alessandro Trovarelli/ Catalysis by Ceria and Related Materials// World Scientific. -2002 - Vol.12, № 2- P. 230-235.
46. Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, И. С. Беляева, Г. П. Барбарош. Взаимодействие оксида церия с оксидами циркония и самария при температуре 1500 °С// Современные проблемы физического материаловедения. – Киев, ИПМ НАН Украины. - 2009. – № 18. - С. 3-14.
47. Scardi P. Thermal expansion anisotropy of ceria-stabilized tetragonal zirconia / Scardi P., Maggio R.Di., Lutterotti L., Maistrelli P.// J. Am Ceram Soc. - 1992. - Vol. 75, № 10. - P. 2828-2832.
48. Kang Z.S. Lattice oxygen transfer in fluorite-type oxides containing Ce, Pr, and / or Tb / Kang Z.S., Eyring L. // J. Solid State Chemistry. – 2000. - Vol. 155. – P. 129-137.

49. Lefevre J. Some structural modifications of fluorite-type phase in the systems based on ZrO_2 or HfO_2 // Annual. Chim. -1963.- Vol. 8, № 1-2. - P.254-256.
50. Klee W.E., Weitz G. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // J. Inorg. And Nucl. Chem. – 1969. – Vol. 31, № 8. – P. 2367-2372.
51. Зоз Е.И., Фомичев Е.Н., Калашник А.А., Елисеева Г.Г. О структуре и свойствах цирконатов и гафнатов РЗЭ // Ж. Неорган. химии. - 1982. - Т. 27, № 1. - С. 95-99.
52. Andrievskaya E.R., Lopato L.M. The systems $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)\text{-Eu}_2\text{O}_3$ // Proc International Conf. “Deformation and Fracture in Structural PM Materials with a Workshop on their Application”. Stará Lesná (Slovakia). – 1996. – Vol. 2. - Košice: IMR-SAS. - 1996. - P. 296-301.
53. Andrievskaya E.R., Lopato L.M Phase transformations in the ternary systems $\text{HfO}_2(\text{ZrO}_2)\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ // Key engineering materials – Switzerland: Trans Tech Publications. – 1997. – Vols. 132-136. - P. 1782-1785.
54. Michel D., Rouaux Y., Perez-y-Jorba M. Ceramic eutectics in the system $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln – Lanthanide): Unidirectional solidification, microstructural and crystallographic characterization // J. Mater. Sci. – 1980. – Vol. 15. – P. 61-66.
55. Andrievskaya E.R. Phase relations and nanocrystalline alloys in the ternary systems $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3(\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3)$ // Functional gradient materials and surface layers prepared by fine particles technology. – London: Kluwer Academic Publishers. – 2001. – Vol. 16. – P. 305-312.
56. Hannink R. H. J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. –

- Vol. 83, №3. – P. 461 – 487.
57. Evans A.G. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings / A.G. Evans et al. // *Progress in Materials Science*. – 2001. – Vol. 46. P. 505 – 553.
 58. Kharton V. V. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells / Kharton V.V, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Garneiro, F. M. B. Marques, J. R. Frade // *J. Mater. Sci.* – 2001. – Vol. 36. – P. 1105 – 1117.
 59. Cao X. Q. New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides / X.Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz, D. Stoever // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol. 26. – P. 247 – 251.
 60. Chavan S.V. Phase relations and lattice thermal expansion studies in the $\text{Ce}_{0.50}\text{RE}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ (RE = rare-earths) / S.V. Chavan, A.K. Tyagi // *Materials Science and Engineering: A* – 2005 – Vol. 404. – P. 57 – 63.
 61. Prabhakaran Sreekumari Anjana Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CeO}_{2-x}\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics / Anjana Sreekumari Prabhakaran, Tony Joseph, Tomas Mailadil Sebastian // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 490. – P. 208 – 213.
 62. Hiroshi Yamamura AC Conductivity for $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore-Type Composition / Hiroshi Yamamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2003. – Vol. 111, № 12. – P. 907 – 911.